

КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Т.Г. ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

СТАСЮК АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 547.558.1:547.241:547.58

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ ИЛИДЫ ФОСФОРА

02.00.03 – органическая химия

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор КОРНИЛОВ М.Ю.

Киев – 1990 г.

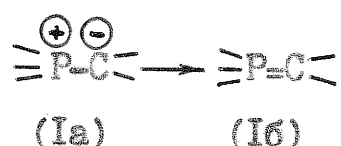
О Г Л А В Л Е Н И Е

	стр.
Введение	3
Глава I. Синтез фосфониевых солей и реакция Виттига (литературный обзор)	6
I.1. Получение фосфониевых солей	6
I.2. Синтез илидов из фосфониевых солей (солевой метод)	12
I.3. Устойчивость и реакционная способность илидов фосфора	13
I.4. Межфазный вариант реакции Виттига	17
I.5. Механизм реакции Виттига	22
I.6. Стереохимия реакции Виттига	25
I.7. Области применения реакции Виттига	32
Глава II. Восстановление хлорметилпроизводных полициклических соединений в метилпроизводные через фосфониевые соли	39
2.1. Применение монофосфониевых солей в синтезе полиметилнафталинов	39
2.2. Получение 1,5-диметилнафталина из 2,6-ди-трет-бутилнафталина через бис-фосфониевую соль	45
2.3. Синтез 9-метилфенантрена через фосфониевую соль	48
2.4. Синтез 9-метилантрацена из 9-антраценкарбальдегида через фосфониевую соль	52
2.5. Экспериментальная часть	58
Глава III. Синтез диарилэтиленов по реакции Виттига	63
3.1. Синтез диарилэтиленов с конденсированными ядрами по реакции Виттига	64
3.2. Получение диарилэтиленов производных антрахинона	70
3.3. Экспериментальная часть	77

Глава IV. Взаимодействие фосфорилидов с ацилирующими сред-	
ствами в условиях межфазного катализа	86
4.1. Синтез арил(ацил)метилентрифенилфосфорилидов . . .	87
4.2. Ацилирующие средства	89
4.3. Природа фосфониевой соли и фосфорилида	90
4.4. Условия проведения реакций	92
4.5. Ацилирование антрахинонилметиленфосфоранов в усло-	
виях межфазного катализа	93
4.6. Синтез диарилацетиленов из ацилированных фосфорили-	
дов	95
4.7. Синтез сложных эфиров енолов из фосфорилидов и	
ацилхлоридов в условиях межфазного катализа . . .	97
4.8. Экспериментальная часть	104
Выводы	III
Литература	II2
Приложение	131

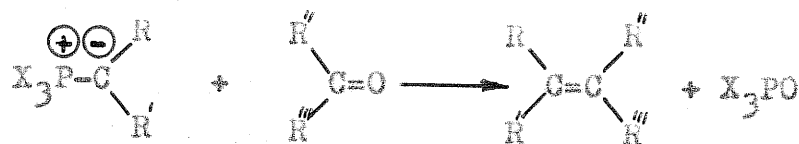
В В Е Д Е Н И Е

Илиды фосфора (их называют также фосфоранами) можно рассматривать как резонансные гибриды двух предельных структур, одна из которых является производным четырехвалентного положительно заряженного фосфора и представляет собой биполярный ион (Ia), вторая - пятивалентного фосфора и представляет собой ковалентное соединение с двойной связью P=C (Iб) [I].



Таким образом, илид фосфора можно определить как соединение, в котором отрицательно заряженный атом углерода соединен непосредственно с атомом фосфора, несущим положительный заряд, как это изображено формулой (Ia). Илиды обладают высокой реакционной способностью, и обычно их трудно выделить в чистом виде, если только в их структуру не включены электроноакцепторные группы, например, COR, CN, COOR и др., связанные с илидным атомом углерода.

Первоначальный интерес к химии фосфониевых илидов пробуждился в результате открытой сотрудниками Гейдельбергского университета во главе с профессором Г. Виттигом возможности их практического применения для синтеза олефинов из карбонильных соединений.



Эта реакция быстро нашла широкое применение в тонком органическом синтезе и в первую очередь в синтезе природных соединений и их аналогов, полимеров, циклических и гетероциклических систем, веществ

с фотолуминесцентными, противомикробными и другими полезными свойствами. Илиды фосфора являются промежуточными продуктами для синтеза кетонов, дикетонов, альдегидов, нитрилов, производных ацетилена и многих других ценных веществ. Это стимулирует дальнейшее развитие как теоретических, так и практических исследований в химии илидов фосфора, существенно обогащающих наши знания о реакционной способности этого типа высокоактивных фосфорорганических соединений.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в химии илидов фосфора, к началу наших исследований сведения об илидах фосфора, содержащих цикл антрахинона, возможности ацилирования илидов фосфора в условиях межфазного катализа (МФК), а также об использовании илидов фосфора для синтеза сложных эфиров енолов и восстановлении хлорметилпроизводных полициклических соединений в соответствующие метилпроизводные вообще не были известны.

Крайне немногочисленными остаются сведения о применении реакции Виттига для синтеза диарилэтиленов, содержащих ядра нафталина, антрацена, фенантрена и пирена. Поэтому исследование реакционной способности илидов фосфора, с одной стороны, вполне оправдано тем, что их химия изучена в недостаточной степени, а с другой стороны, работы такого рода могут привести к созданию новых, ценных для практики веществ.

Основной целью данной работы явился синтез и исследование непредельных и ароматических соединений через илиды фосфора. По реакции Виттига синтезированы разнообразные диарилэтилены, содержащие ядра нафталина, антрацена, фенантрена, пирена и антрахинона. Эти соединения могут представлять интерес прежде всего как органические люминофоры. Разработан метод восстановления хлорметилпроизводных полициклических соединений в метилпроизводные через фосфониевые соли и метод синтеза сложных эфиров енолов через илиды фосфора. Предпо-

лагалось выяснить возможность ацилирования илидов фосфора в условиях МЖК в системе CH_2Cl_2 - 50%-ный водный раствор NaOH , поскольку эти соединения нашли широкое практическое применение как промежуточные продукты для синтеза эфиров, кетонов, альдегидов, производных ацетилена и других необходимых веществ, которые не могут быть доступны другими известными методами. Получены трифенилфосфониевые соли, содержащие ядра антрахинона, нафталина, фенантрена, антрацена, а также неконденсированные циклы азобензола; образовавшиеся из них илиды фосфора использованы для синтеза диарилэтиленов, ацилированных илидов фосфора, диарилацетиленов и сложных эфиров енолов. Выделены и изучены промежуточные O-ацилированные фосфониевые соли.

Диссертация состоит из четырех глав. Первая глава (литературный обзор) посвящена систематизации и обобщению литературных данных по синтезу и исследованию фосфониевых солей и реакции Виттига.

Во второй главе показана возможность восстановления хлорметилпроизводных полициклических соединений в метилпроизводные через фосфониевые соли. Описан синтез и исследование четвертичных солей фосфония, в частности, полициклических производных нафталина, фенантрена и антрацена.

Результаты синтеза по реакции Виттига разнообразных диарилэтиленов $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$, содержащих конденсированные циклы, приводятся и обсуждаются в третьей главе.

В четвертой главе приведены сведения о возможности ацилирования илидов фосфора в условиях МЖК, что значительно упрощает процесс проведения таких реакций, обсуждено их строение и применение для синтеза диарилацетиленов. Представлен новый метод синтеза сложных эфиров енолов через илиды фосфора.

Глава I

СИНТЕЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И РЕАКЦИЯ ВИТТИГА

(Литературный обзор)

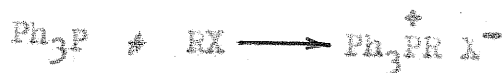
В соответствии с целью настоящего исследования, определенной выше, главными задачами обзора является анализ литературных сведений о химии фосфониевых солей и илидов фосфора, о механизме, стереохимии и применении реакции Виттига.

Реакция Виттига ("карбонил-олефинирования"), представляющая собой основное направление в синтетическом использовании фосфорилидов, была освещена в монографиях [1,2], а также в отечественных обзорах [3,4], однако большая часть этих литературных источников относится к первоначальному периоду активного исследования соединений этого типа и к настоящему времени несколько устарела. Лишь отдельные аспекты этой темы освещены в более поздних обзорах либо монографиях [5-9], причем написанных не позднее 1983 года.

В настоящем обзоре приведены данные литературы о синтезе фосфониевых солей и реакции Виттига, главным образом, за период с 1983 до 1990 года.

I.1. Получение фосфониевых солей

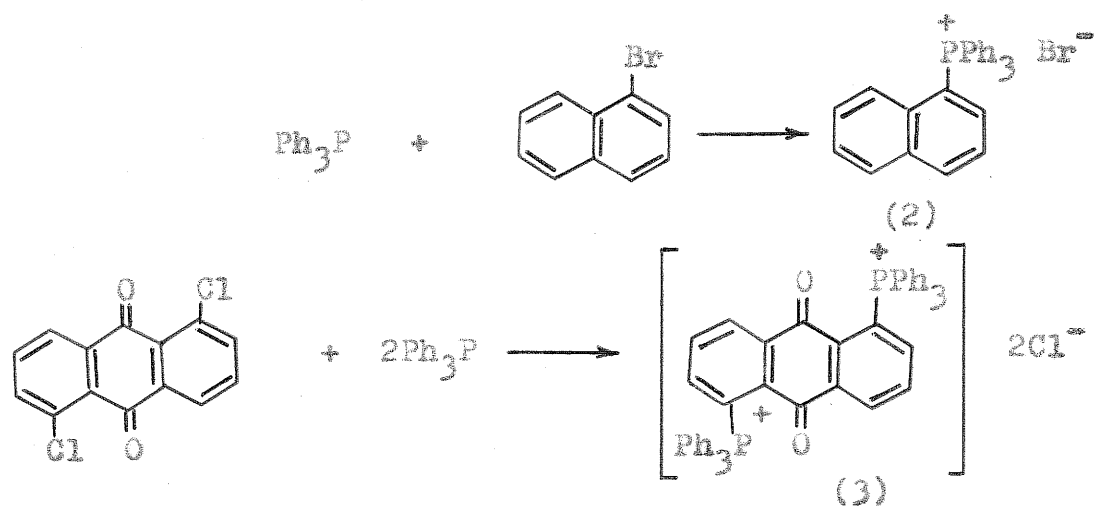
Соли фосфония получают обычно из трифенилфосфина и алкил(арил)-галогенидов.



Для приготовления фосфониевых солей, в зависимости от природы органического галогенида, используют одну из двух возможностей:
а). нагревание трифенилфосфина с эквимольным количеством жидкого

или твердого алкил(арил)галогенида без применения растворителя;
б). выдерживание при комнатной температуре или нагревание раствора эквимольных количеств трифенилфосфина и галогенида в растворителе (бензол, ксилол, толуол ДМФА и др.).

Первый способ используется редко, в основном для приготовления труднообразующихся фосфониевых солей. Так, например, сплавлением I-бромнафталина с трифенилфосфином получена соответствующая моно-фосфониевая соль [10], а при сплавлении I,5-дихлорантрахинона [11], п-бромфенацетилбромида [12] с двойным количеством трифенилфосфина при 250-275 С в течение 1-3 ч образуются бис-фосфониевые соли.



Впрочем, тетраарилфосфониевые соли типа (2, 3) не представляют интереса для получения илидов фосфора, так как последние из таких солей образоваться не могут из-за отсутствия атома водорода в α -положении по отношению к атому фосфора.

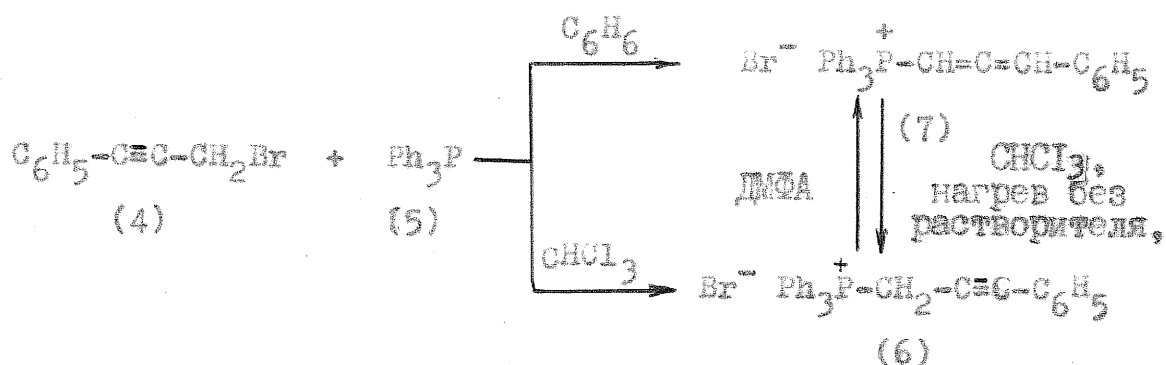
Особенно прост, удобен и гибок второй способ получения солей фосфония, который и получил наиболее широкое распространение. В качестве растворителей чаще всего используют эфир, бензол, толуол, ксилол. Эти малополярные растворители применяются для получения моно-фосфониевых солей [13]. В случае трудного образования фосфониевой

соли рекомендуется применять высокополярные растворители, такие как нитрометан, нитробензол, ацетонитрил или диметилформамид. В этих растворителях монофосфониевая соль находится в растворе и поэтому становится возможной ее взаимодействия со вторым эквивалентом трифенилфосфина с образованием бис-фосфониевой соли [13].



Помимо полярности большое значение имеет также температура кипения растворителя, поскольку она ограничивает максимальную температуру реакции, если только последнюю не проводить под давлением [14].

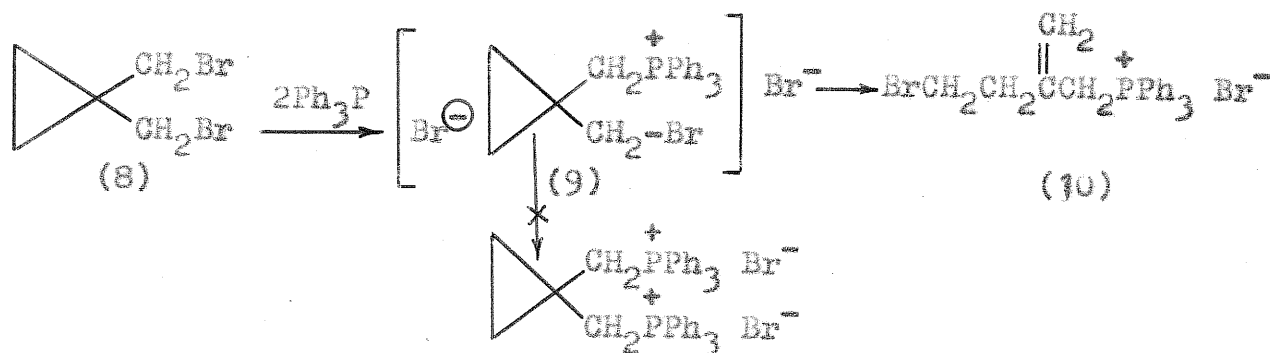
Следует отметить, что растворитель может оказать влияние на структуру получаемых соединений. Так, в работе [15] сообщается о необычной изомеризации пропинилфосфониевой соли (6) в алленовое производное (7).



Установлено, что взаимодействие соединений (4) и (5) в хлороформе происходит без прототропной изомеризации, приводя к чистой соли трифенил(3-фенил-2-пропинил)фосфония (6), и, что особенно интересно, соль (7) в виде раствора в хлороформе при хранении полностью переходит в изомер (6). Обратный переход может быть осуществлен растворением соли (6) в ДМФА и выдерживанием раствора в течение 18 ч.

При попытке определения температуры плавления соль (7) также полностью переходит в ацетиленовое производное (6).

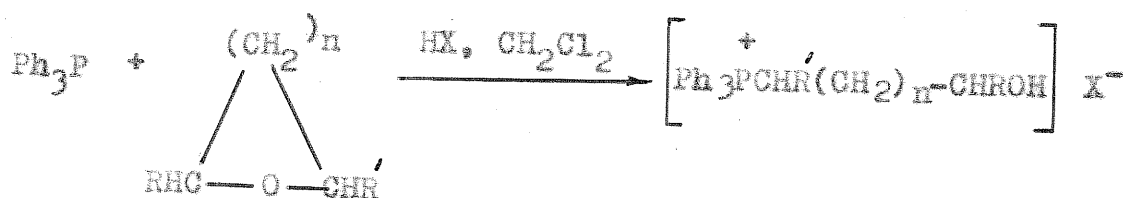
В работе [20] сообщается об аномалии в химическом поведении I,I-дизамещенных циклопропанов, а именно об исключительно легком раскрытии трехчленного цикла в I,I-бис(бромметил)циклопропане (8) в реакции с трифенилфосфином, которая коренным образом отличается от аналогичной реакции модельного соединения - бромметилциклопропана. Механизм реакции, по-видимому, включает образование монофосфониевой соли (9) и последующую ее атаку бромиданионом с образованием исключительно бромида 4-бром-2-метиленбутилтрифенилфосфония (10), с выходом 65%. Структура соли (10) расшифрована и доказана методом рентгеноструктурного анализа.



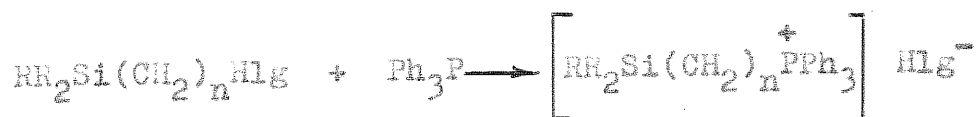
Взаимодействие трифенилфосфина с ароматическими альдегидами приводит к образованию гидроксибензилфосфониевым солям [21]. Реакцию проводить в бензоле или эфире, пропуская ток сухого HCl через раствор.



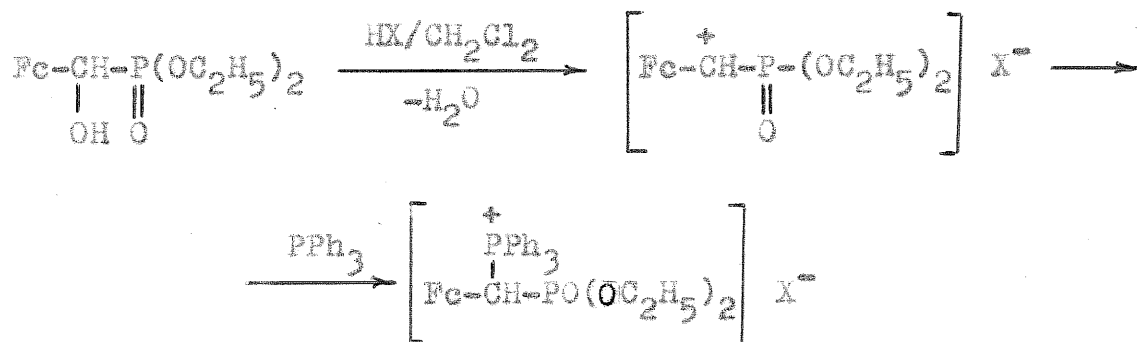
Гидроксиалкилфосфониевые соли получают реакцией трифенилфосфина с циклическими эфирами в присутствии сильных кислот [22].



Определенный интерес проявляется к кремнийсодержащим четвертичным солям фосфора, которые находят применение при синтезе сорбентов и катализаторов. Такие соли можно получить по реакции кватернизации фосфинов с кремнийсодержащими алкилгалогенидами [23].

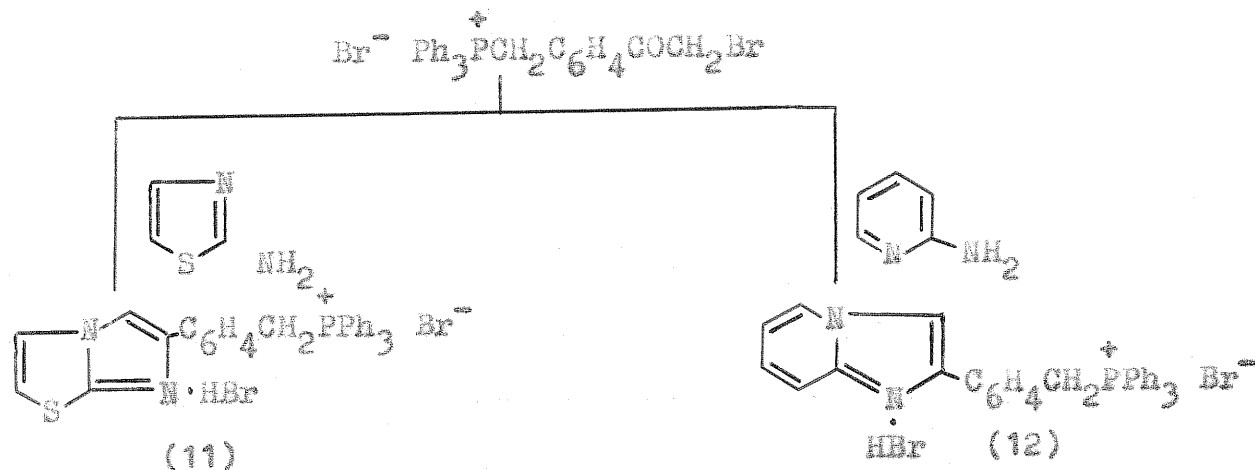


Авторы [24] разработали способ получения трифенилфосфониевых солей, содержащих ферроценильное ядро. Он заключается во взаимодействии эквимольных количеств трифенилфосфина с ферроценил(окси)-метилфосфатом в условиях МСН в системе CH_2Cl_2 - водный раствор (45-70%) кислоты HX ($X = BF_4, ClO_4$) при интенсивном перемешивании и комнатной температуре.



Удобный метод получения четвертичных фосфониевых солей гетероциклических систем на основе региоселективного введения фосфониевых группировок в N - гетероциклические системы предложили авторы работы [25]. Сущность метода заключается во взаимодействии продуктов реакции хлорангидридов карбоновых кислот с N - гетероароматическими соединениями и фосфинами PR_3 . Другие авторы [26] разработали метод получения гетероциклических фосфониевых солей на основе конденсации бромида p -трифенилфосфонийметил- ω -бромацетофенона с 2-ами-

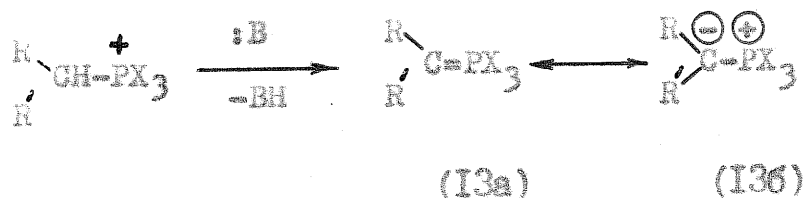
нопроизводными тизола и пиридина. Установлено, что конденсация идет в абсолютном спирте с образованием фосфорсодержащих имидазо- [2,1-в] тиазолов (II) и имидазо [1,2-а] пиридинов (12).



Этим путем синтезированы новые либо полученные ранее другими методами фосфониевые соли, производные хиноксалина [26], тиазола [27], пиразола, изоксазола, триазола [28], 2-карбонилфлуоренила, 2-карбонил^{N-}ацетилкарбазола, 2,5-дикарбонилфлуоренила [29].

1.2. Синтез илидов из фосфониевых солей (солевой метод)

Наиболее широко распространенный метод получения фосфониевых илидов - обработка соответствующей четвертичной соли фосфония основанием, для депротонирования α -водородного атома [1-9].



Характер основания зависит от строения фосфониевой соли, особенно от природы заместителей R и R' у потенциального илидного атома углерода. Известны фосфониевые илиды с самыми различными заместителями при илидном атоме углерода. Исследования [1] показали:

чем более делокализован отрицательный заряд заместителями R и R' в илиде, тем более слабое основание необходимо для получения этого илида из исходной фосфониевой соли. Качественное влияние природы заместителей R и R' на кислотность фосфониевой соли можно наблюдать при сравнении оснований, необходимых для получения илидов фосфора.

1.3. Устойчивость и реакционная способность илидов фосфора

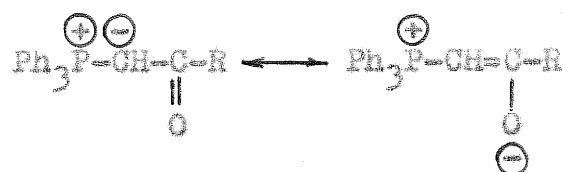
Устойчивость и реакционная способность по отношению к карбонильным соединениям определяются прежде всего распределением отрицательного заряда в молекуле илида фосфора (I36), что, в свою очередь, обусловлено природой заместителей R и R' в алкил(арил)иденовом остатке и заместителей X у атома фосфора.

По признакам устойчивости и реакционной способности все реагенты Виттига можно подразделить на три группы. К первой, наиболее многочисленной группе, относятся алкилидентрифенилфосфораны. Они характеризуются значительной неустойчивостью и высокой реакционной способностью. Ко второй группе принадлежит сравнительно небольшое число соединений, отличающихся умеренной устойчивостью и реакционной способностью, поэтому иногда их называют "умеренные" илиды. Наконец, к третьей группе относятся фосфораны, для которых типична высокая устойчивость и малая реакционная способность.

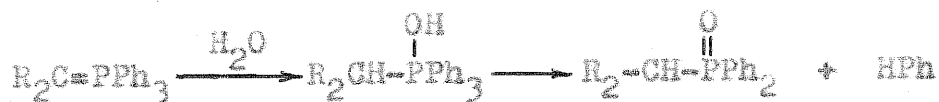
Большое значение для обеспечения устойчивости и реакционной способности фосфоранов имеет взаимодействие между карбанионным центром и катионным атомом фосфора. Как известно [3], атом фосфора способен дополнять свой октет до децета, т. е. образовывать пятую ковалентную связь, за счет вакантной d -орбитали. Это обстоятельство играет большую роль в химии илидов фосфора. В предельном случае атом фосфора принимает на d -орбиталь электронную пару с p -орбитали углерода и между фосфором и углеродом устанавливается двойная связь.

(I3a) с участием d -орбитали. Образование подобных кратных связей возможно, если центральный атом системы несет положительный заряд. Таким образом, степень вовлечения d -орбитали фосфора во взаимодействие с карбанионом зависит прежде всего от величины формального положительного заряда на атоме фосфора.

Если в \mathcal{L} -положении иллада содержится электроноакцепторная группа, например, COOR, CN, COOR, CHO, то такие соединения оказываются значительно более стабильными. Устойчивость возрастает из-за делокализации заряда атома углерода, что можно видеть по возможным резонансным структурам:



Известно, что обычно фосфониевые илиды чувствительны и к воде, и к кислороду, поэтому стандартная методика требует применения тщательно высушенных растворителей и инертной атмосферы. Под действием воды происходит необратимый распад илида с образованием алкилдифенилфосфина и бензола.



На воздухе протекают следующие реакции [30].



Для получения фосфониевых илидов был использован широкий набор оснований [1-9]. Фосфораны первой группы, чувствительные к воздуху и влаге, следует получать в безводной среде в атмосфере инертного

газа, используя в качестве акцепторов протона металлоорганические соединения. Чаще всего взвесь фосфониевой соли в эфире, тетрагидрофуране или другом подходящем растворителе обрабатывают в атмосфере сухого азота раствором эквимольного количества фенил- или бутилли-
тия в эфире [31]. Реакция проходит на холоду, образование илида обнаруживается по появлению, как правило, оранжевой или красной окраски раствора. Затем в полученный раствор вводят карбонильное соединение, при необходимости нагревают. По мере прохождения реакции окраска реакционной смеси исчезает. Такую же методику применили авторы работы [32] для получения стабильного илида фосфора типа



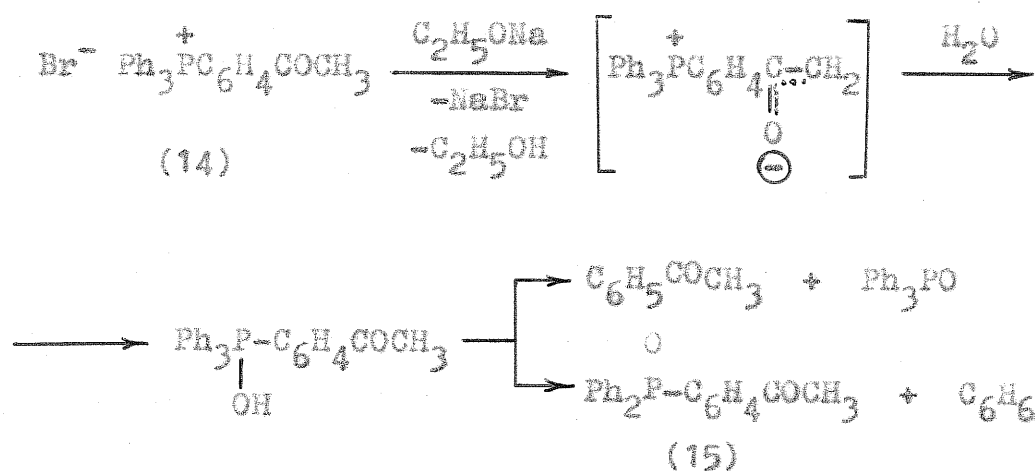
Вариантом вышеописанного способа является получение илидов фосфора обработкой взвеси фосфониевой соли в жидком аммиаке амидом натрия с последующей заменой аммиака на эфир или тетрагидрофуран [33]. В работе [34] сообщается о неограниченном сроке хранения механической смеси фосфониевой соли и амида натрия, из которой при перемешивании в течение 15 мин в ТГФ (или эфире) образуется готовый к употреблению реагент Виттига, что очень удобно в работе экспериментатора.

Второй способ получения реактивов Виттига из фосфониевых солей характеризуется использованием в качестве акцепторов протона этилата или метилата натрия, калия или лития. Этот способ применяют, главным образом, для выделения устойчивых фосфоранов второй и третьей групп [35].

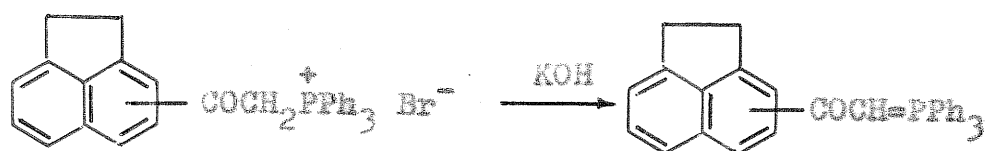


Действие некоторых оснований на карбонилсодержащие тетраарилфосфониевые соли, в которых при атоме фосфора находятся только арома-

тические лиганды, приводит к неоднозначным результатам и зависит от природы применяемого основания, так и от соотношения реагирующих компонентов. Так, при использовании в качестве основания этилата натрия гидролиз фосфониевой соли (I4) проходит с образованием неустойчивого промежуточного соединения и идет далее в двух направлениях - по связи фосфор-фенил с образованием бензола и соответствующего оксида (I5) и по связи фосфор-фенил с образованием оксида трифенилфосфина и ацетофенона [36].



Наконец, для получения устойчивых фосфоранов второй и третьей групп наиболее удобен способ действия на растворы фосфониевых солей водных растворов щелочи. Примером может быть получение устойчивых 3- и 5-аценафтенкарбометиленфосфорилидов из соответствующих фосфониевых солей [37].



Скорость распада фосфониевых солей под действием гидроксида натрия или калия также зависит от растворителя ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \gg \text{н-бутанол} \gg \text{бензол} > \text{гексан} > \text{эфир}$), хотя он и не является решающим фактором при получении илида. Следует естественно избегать растворителей, кото-

рые могли бы реагировать с илидом. Поэтому такие растворители, как, ацетон, вода, этанол применяются редко (только при получении ста- бильных илидов).

Конденсация фосфорана с карбонильными соединениями проводят обычно кипячением в бензоле, тетрагидрофуране, хлороформе и дру- гих растворителях. Применяя дейтерированный раствор щелочи NaOD в реакции Виттига, авторы [38, 39] разработали удобный метод син- теза алкенов с дейтериевой меткой.



Для получения резонансно-стабилизированных илидов фосфора ис- пользуют также триэтиламин [24, 40], раствор аммиака [41], амаль- гамы щелочных металлов [42], карбонат натрия [43] и др.

I.4. Межфазный вариант реакции Виттига

Межфазный катализ (МК) – новый метод синтетической органиче- ской химии, получивший в последнее время всеобщее признание. Уни- версальность и дешевизна применяемых растворителей, высокий выход конечных продуктов – основное достоинство этого метода. Очень важ- ным преимуществом метода МК является возможность применять в ка- честве оснований водные растворы или твердые щелочи вместо пожа- роопасных и чувствительных к влаге гидридов и амидов щелочных ме- таллов и металлоорганических соединений. Устранение необходимости защиты от воздействия атмосферной влаги очень существенно как для лабораторной практики, так и для промышленности.

Межфазному катализу посвящены более десятка монографий и обзор- ов, в том числе монографии на русском языке – три отечественные

[44-46] и две переводные [30, 47]. Следует отметить, что в монографии Вебера и Гокеля [47] отражен только начальный период развития метода (до 1978 г.), в монографии Л. А. Яновской и С. С. Юфита [44] не в полной мере отражены все достижения МФК, а монография С. С. Юфита [45] посвящена только теоретическим вопросам МФК. Наиболее полно представлены все достижения и перспективы МФК в монографиях Э. Демлова, З. Демлов [30] и Ю. Ш. Гольдберга [46].

МФК - относительно новая область химии, возникшая на основе исследовательской работы трех независимых исследовательских групп. Начало было положено в середине 60-х годов Монкошей, Старксом и Бренстремом. Термин "межфазный катализ" был введен Старксом [48] в 1968 году, и сейчас под этим названием объединяют все двухфазные реакции между твердыми или растворенными в воде солями, кислотами, основаниями или даже нейтральными молекулами и веществами, растворенными в органических растворителях, которые катализируются ониевыми солями, комплексами краун-эфир/соли щелочных металлов или краун-фосфониевыми солями [49].

Часто используется также название Монкоши - "двухфазный каталитический метод" [50]. Сведения об этих работах и основных этапах развития МФК можно найти в обзоре А. Т. Бабаян и Г. О. Тарасяна [49].

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают два основных типа МФК - жидкость/жидкость и жидкость/твердое тело. Оба эти типа МФК применяются в реакции Виттига, что значительно упрощает методику ее проведения прежде всего с неустойчивыми или малоустойчивыми фосфоранами, так как это позволило отказаться от необходимости использовать безводные среды. Кроме того, часто можно обходиться даже без добавок МФК, поскольку эту роль могут выполнять сами фосфониевые соли, каталитическое действие которых впервые бы-

до изучено Старксом [48].

Для осуществления межфазных каталитических реакций большое значение имеет растворитель. Наиболее подходящими для МФК являются апротонные, не смешивающиеся с водой, химически стабильные в условиях реакции растворители. С этой точки зрения предпочтительнее всего использование хлороформа и хлористого метилена, иногда можно применять бензол, толуол, гексан и другие углеводороды, а также смеси растворителей [30].

Что касается водной фазы двухфазных каталитических систем, то наиболее часто используются концентрированные растворы едких щелочей, которые получили широкое применение в органическом синтезе благодаря фундаментальным работам Монкоши [50, 51]. Функция основания в системе органический растворитель/водная щелочь заключается в депротонировании субстрата и генерировании *in situ* соответствующих анионных частиц. Но, изучение механизма двухфазных реакций в присутствии концентрированной водной щелочи представляют собой очень сложную проблему, и вопрос о применении классических кинетических измерений остается пока дискуссионным [52].

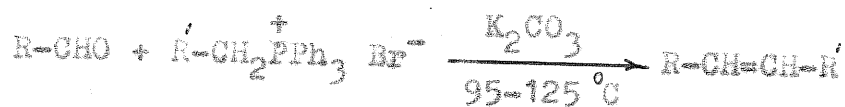
Методом МФК можно выделить из фосфониевой соли и метилентрифенилфосфоран — самый неустойчивый из наиболее доступных фосфоранов, а затем ввести его в реакцию не только с ароматическими, но также и с алифатическими (формалин, *n*-гепталь и др.), α, β -непредельными (коричный альдегид, акролеин) и гетероароматическими альдегидами (фурфурол) [53].



При проведении двухфазных реакций в системе жидкость/жидкость

перенос анионов в органическую фазу сопровождается экстракцией определенного количества воды, которая часто оказывает нежелательное действие или даже подавление реакции [54]. Решение этой проблемы возможно путем проведения МЭК типа жидкость/твердое тело. МЭК типа жидкость/твердое тело применяется с участием нейтральных ионных реагентов или сильных оснований, генерирующих анионы *in situ* на границе раздела фаз. В качестве оснований чаще всего используют твердые щелочи (NaOH, KOH), реже - карбонаты и фториды щелочных металлов, иногда амиды и гидриды натрия и калия [30].

В работе [55] исследована реакция гептанола и бутилфенилфосфонийбромида при использовании различных оснований и растворителей с целью оценки возможности использования межфазного варианта реакции Виттига в препаративном масштабе для соединений алифатического ряда. Взятые в реакцию в качестве оснований KF, Cs₂CO₃ или 50%-ный раствор NaOH вызывают полимеризацию гептанола, но и не приводят к образованию ильда. К положительному результату привело использование поташа. Удовлетворительные выходы 4-ундецена в синтезах с поташем были получены при применении следующих растворителей: бензол, диоксан, смесь диоксана и изопропилового спирта (1:1), тетрахлорэтилен. В таких растворителях, как пропанол-2, метанол, смесь метанола с диоксаном происходит полимеризация гептанола.

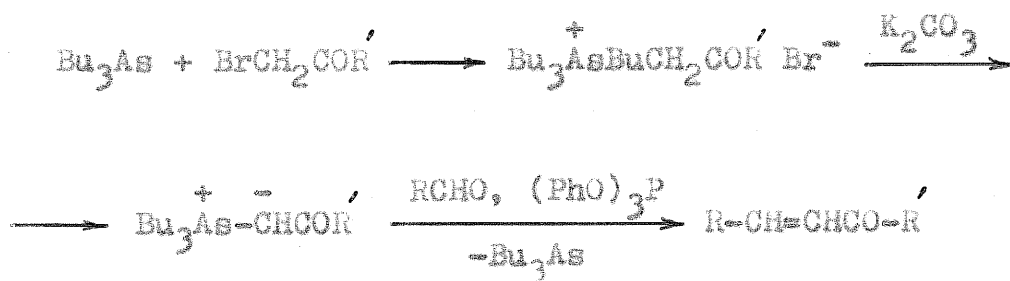


Установлено, что реакцию необходимо вести при повышенной температуре (95-125°C). Этот факт можно объяснить тем, что в результате реакции поташ переходит в нереакционноспособный гидрокарбонат калия, препятствующий межфазному обмену. При повышении температуры

до 100 °C и выше гидрокарбонат калия разлагается до поташа, углекислого газа и воды, что способствует протеканию реакции.

Трудности использования межфазного варианта реакции в синтезе алкенов алифатического ряда связаны с пониженной реакционной способностью алкилтрифенилфосфониевых солей, требующих для образования илида более сильных оснований, чем арилиденфосфораны, с одной стороны, и неустойчивостью, с другой.

В работе [56] показано, что реакция Виттига с использованием межфазных процессов твердое тело/жидкость может протекать с применением формамида как катализатора, или даже с применением в качестве катализатора воды [57, 58]. Вопрос о роли воды в МФК - реакциях с участием твердых реагентов пока не вполне ясен и нуждается в более подробном изучении. Ряд авторов [59] изучили влияние протонного растворителя в условиях МФК на селективность синтеза Е-алкенов и Е-ненасыщенных ароматических альдегидов [60]. Первый пример каталитической реакции Виттига катализируемой трибутиларсином в присутствии трифенилфосфита с преимущественным образованием Е-алкенов изучено в работе [61].



В обзоре [62] систематизированы литературные данные по применению МФК в химии гетероциклических соединений. Отмечается, что при выборе условий проведения реакций следует учитывать особенности строения и реакционной способности гетероциклических субстратов: возможность перегруппировки в реакциях с галокарбенами, амбидентный характер многих гетероциклических анионов, высокую чувстви-

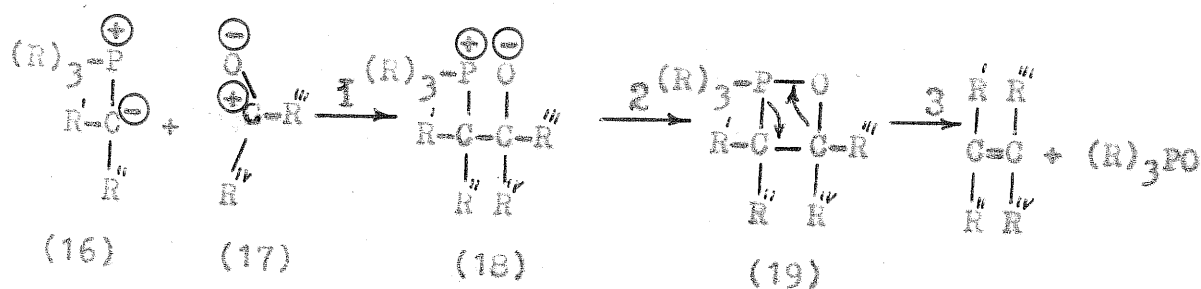
ность малых циклов к действию оснований. Сведения о двухфазных каталитических реакциях в химии гетероциклических соединений можно найти в монографиях [30, 40-47].

На основании имеющихся данных можно считать, что основными факторами, определяющие скорость и селективность реакций, протекающих в условиях МФК, являются свойства реакционной среды и природа катализатора межфазного переноса. Для систем жидкость/жидкость наиболее эффективными катализаторами являются соли тетрабутиламмония и такие органические растворители, как углеводороды, хлористый метилен и хлороформ. Для систем жидкость/твердая фаза лучшие результаты получены с краун-эфирами в ацетонитриле [53, 62].

Как следует из этого краткого обзора литературных данных, применение МФК в реакции Виттига занимает важное место. Тем не менее, многие вопросы применения МФК в химии илидов фосфора еще не нашли своего должного решения, например, применение МФК в реакциях ацилирования илидов фосфора, что явилось одной из задач нашего исследования.

1.5. Механизм реакции Виттига

Согласно Виттигу, образование олефинов при действии алкилиден-трифенилфосфоранов на карбонильные соединения проходят по следующей схеме [3].



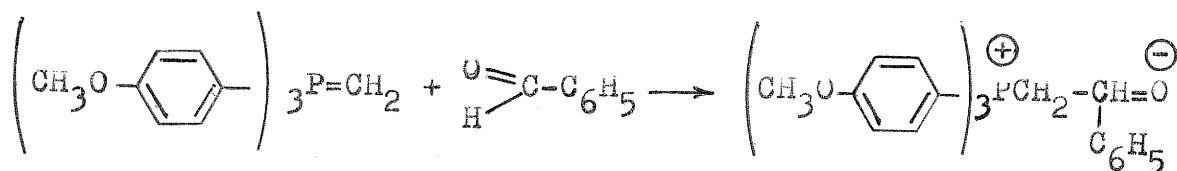
Механизм, предложенный Виттигом, был принят большинством рабо-

тавших в этой области исследователей в качестве рабочей гипотезы. Основные выводы, полученные на основании этого механизма, не опровергнуты до сих пор, хотя были введены многие уточняющие детали.

В первую очередь алкилидентрифенилфосфоран (I6) (где $R = C_6H_5$) реагируют с карбонильным соединением (I7) по поляризованной карбонильной группе с образованием бетаина (I8). В дальнейшем, поскольку фосфор стремится дополнить свою внешнюю электронную оболочку до децета, то при наличии благоприятных пространственных факторов электронная пара кислорода вступает в связь с атомом фосфора, причем образуется четырехчленный цикл (I9), который далее спонтанно или при нагревании распадается на олефин и оксид трифенилфосфина. Стадия I может быть равновесной. Стадии 2 и 3 представляют собой элиминирование оксида трифенилфосфина и могут проходить одновременно [9]. Лимитирующими могут быть как стадия I, так и стадии 2-3. Показано, что стадия I обратима в случае устойчивых илидов, содержащих группы CO_2R , CN , $COOR$, CON и т. д. [63]. Для нестабильных илидов предполагается, что стадии I и 2 могут осуществляться одновременно (так, что бетаин не является интермедиатом). Доказательством этого служит то, что спектры ^{31}P - ЯМР реакционной смеси при низкой температуре согласуются с образованием оксафосфетановой структуры, которая существует ограниченное время, но не с частицами, содержащими тетракоординированный фосфор [64]. Поскольку бетаин, илид и фосфин-оксид содержат тетракоординированный фосфор, то такие частицы не могут дать наблюдаемый спектр, на основании чего сделан вывод, что в растворе присутствует оксафосфетановый интермедиат. Очевидно, что в этих условиях стадии 1 и 2 протекают быстро, а скорость определяется стадией 3. Установленно, что образование оксафосфетанов является частично обратимым процессом [65, 66].

Для реакций, проходящих через промежуточное образование бетаина,

можно рассматривать вопрос: в каких случаях стадия I идет быстрее, чем стадии 2-3 и в каких наоборот? Ранее уже указывалось, что если с атомом углерода связаны электроноакцепторные группы, то это приводит к увеличению стабильности илида и к снижению его реакционной способности. Другой фактор - наличие электронодонорных групп, связанных с атомом фосфора. Такие группы стабилизируют илидную каноническую форму путем снижения положительного заряда на атоме фосфора и тем самым увеличивают долю этой формы за счет формы, содержащей связь C=P. В результате реакционная способность илида возрастает, чем и объясняется, например, то что триалкильные илиды фосфора более активны, чем триарильные. Однако после образования бетаина эти факторы начинают действовать в противоположном направлении. Электроноакцепторные группы у атома углерода способствуют возрастанию реакционной способности бетаина, поскольку они стабилизируют (путем сопряжения) вновь образующуюся двойную связь, а электронодонорные заместители у атома фосфора снижают активность бетаина, так как их присутствие уменьшает положительный заряд на атоме фосфора, что делает его менее привлекательным для атаки отрицательным кислородом. Доказательством этому служит то, что в некоторых случаях удается выделить промежуточное соединение бетаинового типа [63].

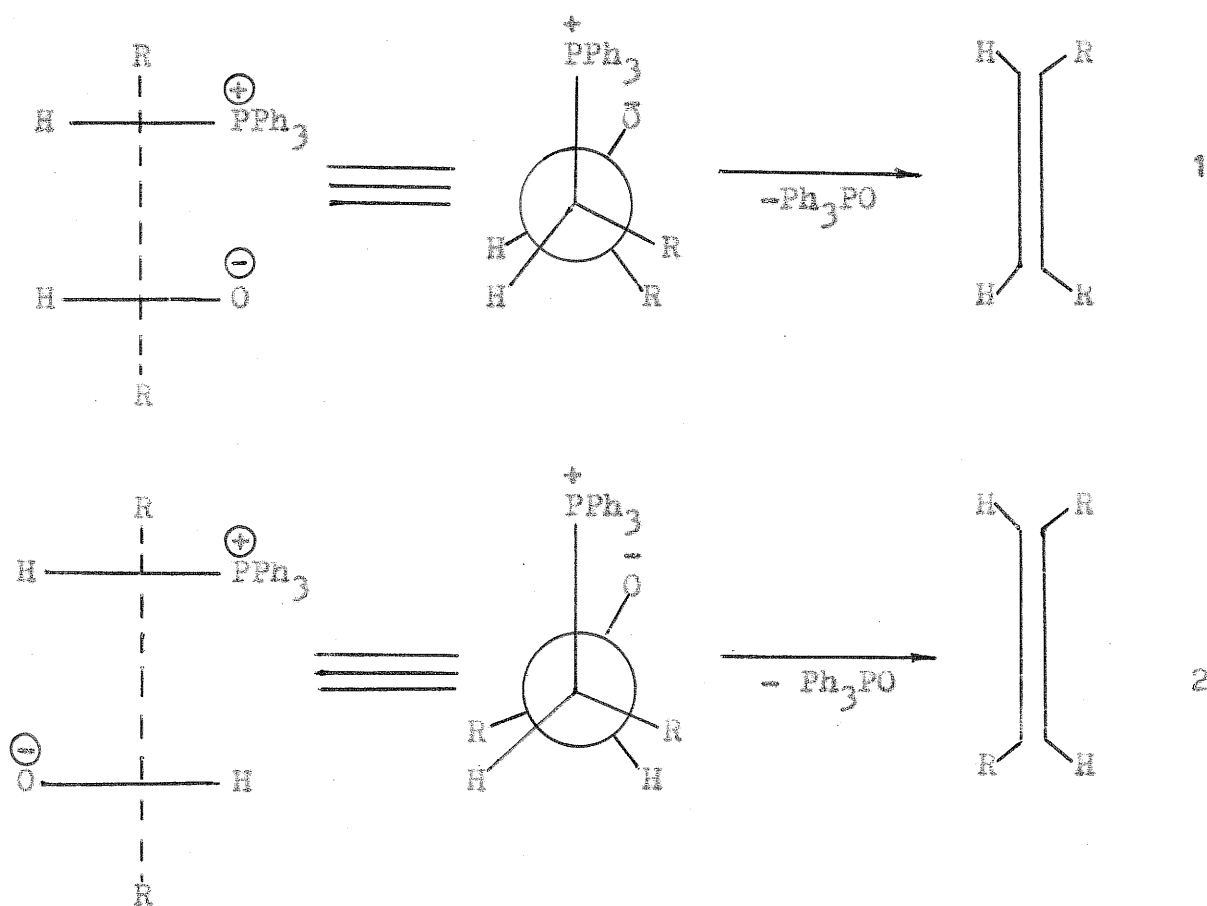


На основании сказанного выше можно сделать вывод, что для илидов, содержащих электронодонорные группы у атома фосфора, первая стадия будет проходить быстрее, чем последующие. Однако, если атом углерода связан с электроноакцепторными группами, то первая стадия

будет медленнее, чем последующие, и выделение бетаина будет значительно более трудным процессом. До сих пор ни один такой бетаин не выделен.

1.6. Стереохимия реакции Виттига

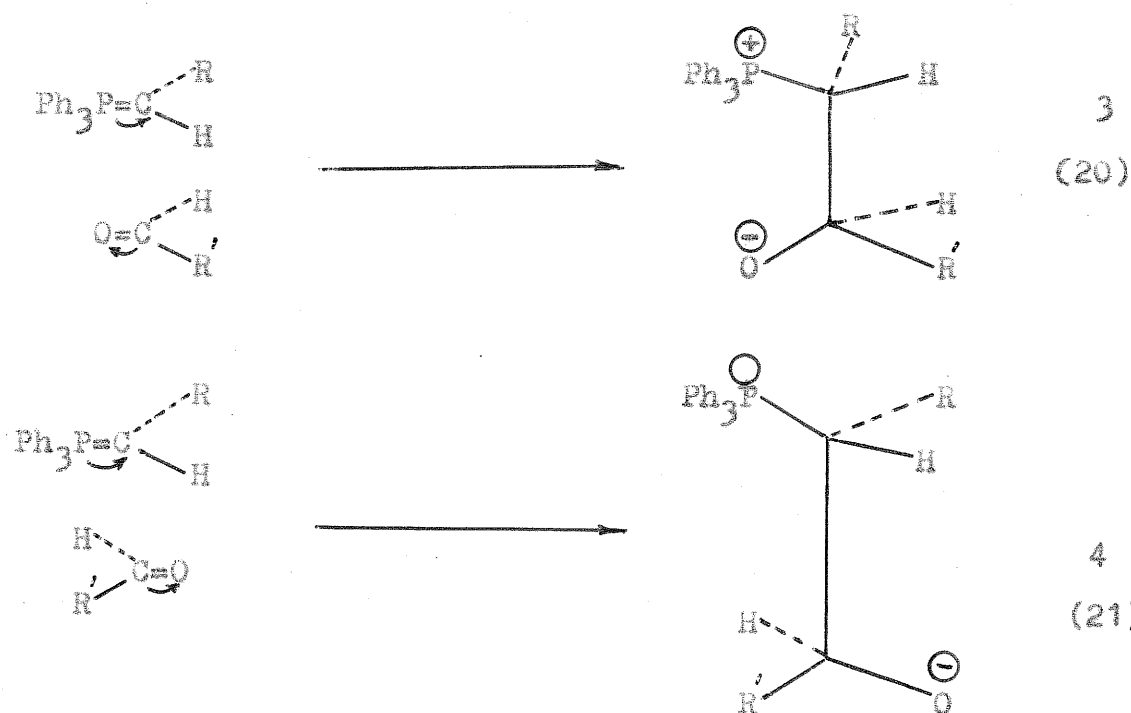
В результате реакции Виттига между илидами фосфора и альдегидами или кетонами можно получить *z*- или *E*-олефины. Конфигурация продукта реакции определяется на стадии образования биполярного иона; имея (при соответствующих заместителях *R*) два асимметрических центра он может оказаться либо эритро-, либо трео-изомером. При цисоильном элиминировании оксида трифенилфосфина из эритро-изомера образуется *z*-алкен (схема 1), из трео-изомера *E*-алкен (схема 2) [1, 2, 67].



В случае трео-бетаина переходное состояние должно быть простран-

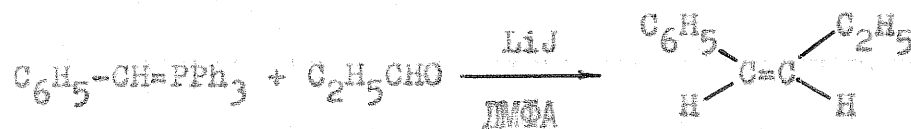
ственно менее затруднено, поскольку объемистые группы R не мешают друг другу и зарождающаяся двойная связь должна быть стабилизирована за счет сопряжения с этими группами. Такое сопряжение более затруднено в переходном состоянии в случае эритро-бетаина, так как группы R не могут быть копланарными относительно образующейся двойной связи.

Предполагают [63], что направленный синтез олефинов с заданной конфигурацией определяется: (а) процессом протекания обратимой реакции образования бетаина и связанной с ней продолжительностью существования бетаина и (б) возможностью управлять стереохимией бетаина с учетом электростатических и сольватационных сил. Допустим, образуется бетаин с двумя объемистыми заместителями R и R' максимально удаленными друг от друга. При этом образование бетаина может произойти двумя разными путями (схема 3 и схема 4) и расположение заместителей R и R' лишь само по себе не определяет конфигурацию олефина.

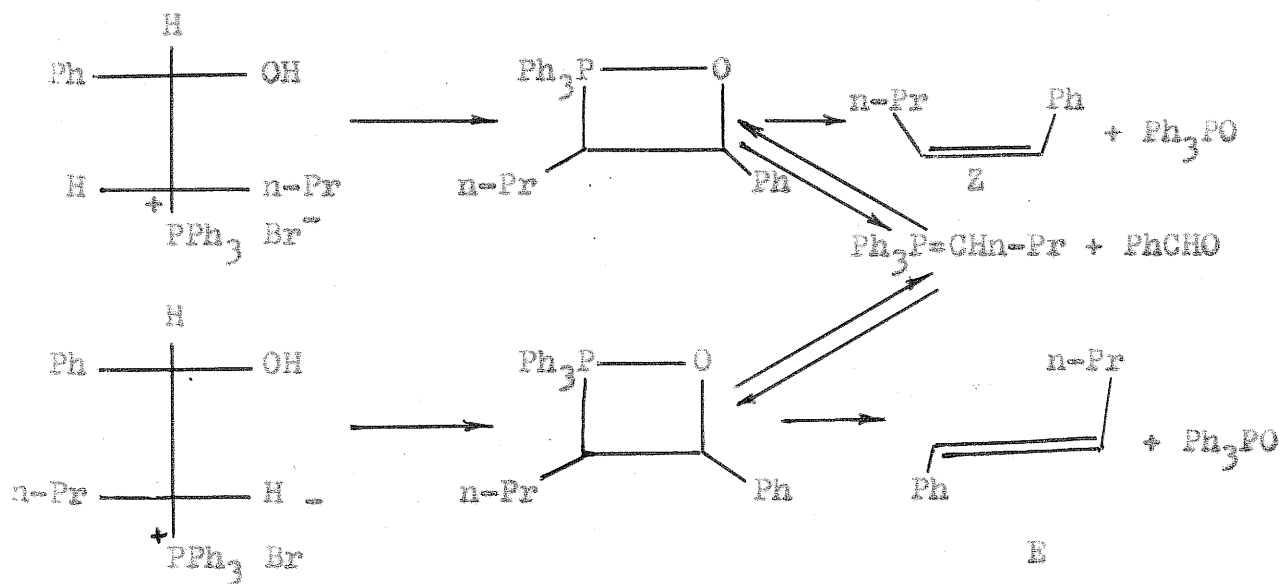


Последующие четырехцентровые перегруппировки должны сблизить

образуется 96% *Z*-ω-этилстирола [63].

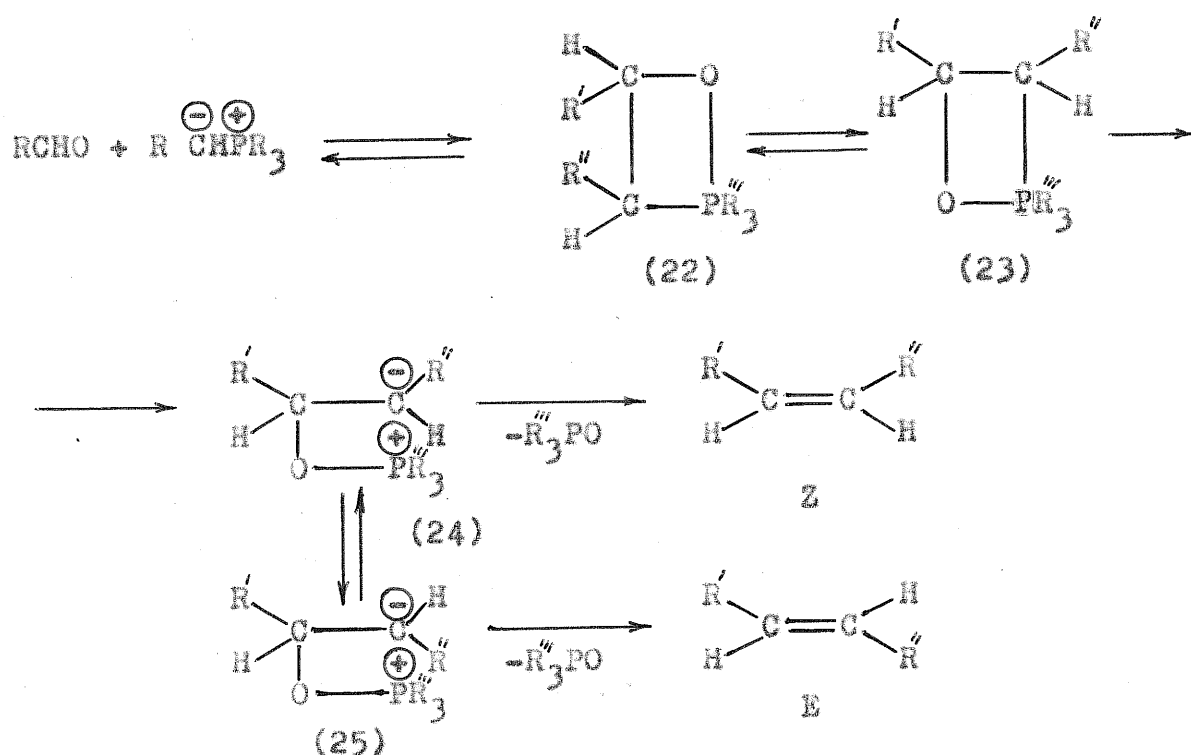


В другой работе [69] изучено влияние используемого основания на соотношение смеси *Z*- и *E*-изомеров. Так, применение в качестве основания гексаметилдисилазида лития $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ приводит к получению изомеров в соотношении 1:1. Если литий заменить на натрий или калий, также под действием трет-БуОК соотношение становится около 1:9 в пользу образования *Z*-изомера. В следующей работе [70] эти же авторы установили, что соотношение образующихся изомеров зависит и от концентрации указанного основания. Методами спектроскопии ПМР, ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{31}P и масс-спектрометрии подтверждено, что реакция протекает через переходное состояние типа оксафосфетана, и это одна из причин наблюдаемой стереоселективности, то есть стереохимия продукта - олефина уже заложена в геометрии переходного состояния. Обратимость реакции в случае *Z*-оксафосфетанов существенно выше, чем для *E*-оксафосфетанов.



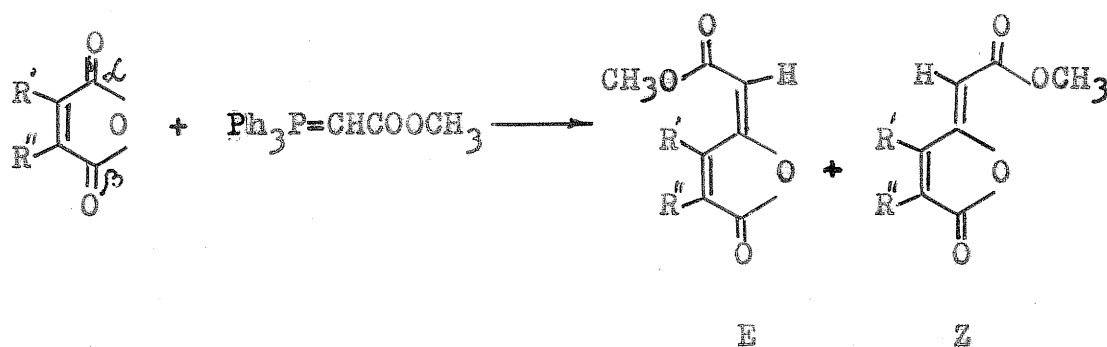
В обзоре [71] рассмотрен вопрос роли и влияния заместителей у атома фосфора в отношении на стереохимию олефинов, получающихся по реакции Виттига. Например, при взаимодействии бензальдегида с карботоксиметилентрибутилфосфораном количество образующегося Е-изомера больше чем в случае реакции бензальдегида с карботоксиметилентрифенилфосфораном. Отмечается, что определяющей стадией является образование в результате асинхронного циклоприсоединения Z- или Е-оксафосфетанов, причем 1,2- или 1,3-стерические взаимодействия являются основными факторами, определяющими диастереоспецифичность последних.

Высказано предположение [72] о возможности стабилизации промежуточного бетаина (24) и (25) за счет взаимодействия вакантных 3d - АО атома фосфора с соответствующим образом расположенными занятыми 2p - АО заместителя, непосредственно не связанного с Р-атомом; подобный эффект должен вести к превращению (24) в термодинамически более стабильный ротамер (25) и, следовательно, к повышению доли Е-олефина в продуктах реакции.



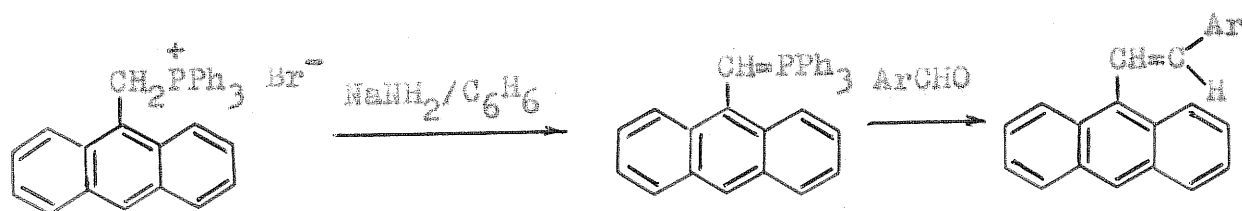
Изучение оксидофосфониевых солей $[\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_n\text{OH}]\text{Br}^-$ [73] в реакции Виттига показывает, что на стереохимию образующихся Z- и E-изомеров большое влияние оказывает длина углеродной цепочки, отделяющей O^- от илидного центра.

Опубликованы также работы, в которых изучена региоселективность реакции Виттига с несимметрично замещенными ангидридами глутаровой и янтарной кислот [74], и несимметрично замещенными малеиновыми ангидридами [75]. Установлено, что значительно уменьшается также и скорость реакции при переходе от монозамещенных к дизамещенным ангидридам. Продуктами реакции Виттига является смесь Z- и E-изомеров.

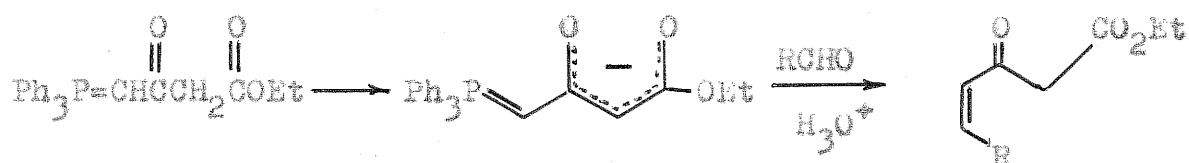


Авторы работы [55] изучили стереохимию образующейся двойной связи на примере различных альдегидов и влияние природы растворителя на стереоселективность реакции. В качестве растворителей были применены диоксан, пропанол-2, тетрахлорэтилен, смесь диоксана и пропанола-2. Установлено стереоселективное образование Z-алкенов из гептанола при использовании в качестве растворителей диоксана, тетрахлорэтилена, пропанола-2.

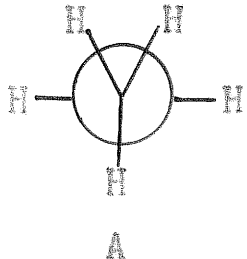
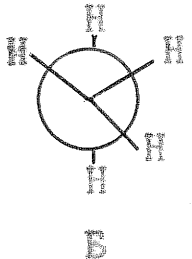
Есть сообщения [76] о проведении реакции Виттига, стереохимия продукта которого не зависит от природы растворителя и основания. Так, при получении 9-антриларилэтиленов образуются E-изомеры.



О преимущественном образовании одного из двух возможных геометрических изомеров сообщается в работах [77, 78]. Показано, что дибензофосфорсодержащие илиды типа $X_2P(CH_2X)=CHR$ (где $X_2 = 2,2-C_6H_4C_6H_4$) можно использовать для синтеза E-алкенов, тогда как стабильный (3-этоксикарбонил-2-оксопропилиден)трифенилфосфоран с алифатическими альдегидами в присутствии кислоты в жестких условиях образуются преимущественно Z-изомеры.



Принципиальный вопрос о расположении связей $P=C$ обобщен в работе [79]. Для примера приведем результаты неэмпирического расчета геометрически простейшего илида $H_3P=CH_2$ для его конформеров: А и Б.

		Длины связей, Å	Валентные углы, град.
 <p>А</p>	 <p>Б</p>	P-H 1.401	H-P-H 99.8
		C-H 1.075	C-P-H 118.2
		P-C 1.668	P-C-H 119.2
			H-C-H 120.4

Более стабильным оказался конформер А. Отмечается, что рассчитанные параметры близки к соответствующим значениям для PH_3 и $Me_3P=CH_2$. Согласно расчету барьер вращения в $H_3P=CH_2$ составляет 9.36 кДж/моль. Аналогичные данные имеются и для других илидов.

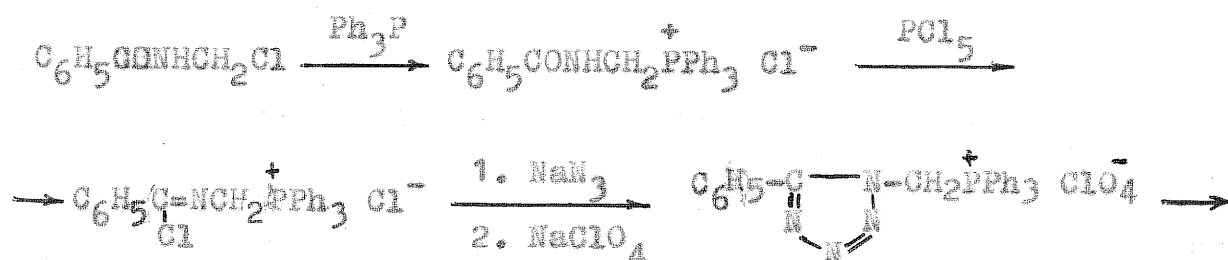
Из этого краткого рассмотрения следует, что выводы относительно стереохимического течения реакции Биттига необходимо делать с уче-

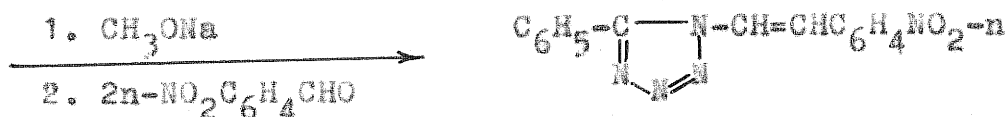
том стадии образования биполярного иона и возможности протекания обратимой реакции его образования. На стереохимию получаемых олефинов большое влияние оказывают природа применяемого растворителя, основания, фосфониевой соли, а также длина углеродной цепочки, заместители как у атома фосфора, так и у иллидного углерода и др. факторы.

I.7. Области применения реакции Виттига

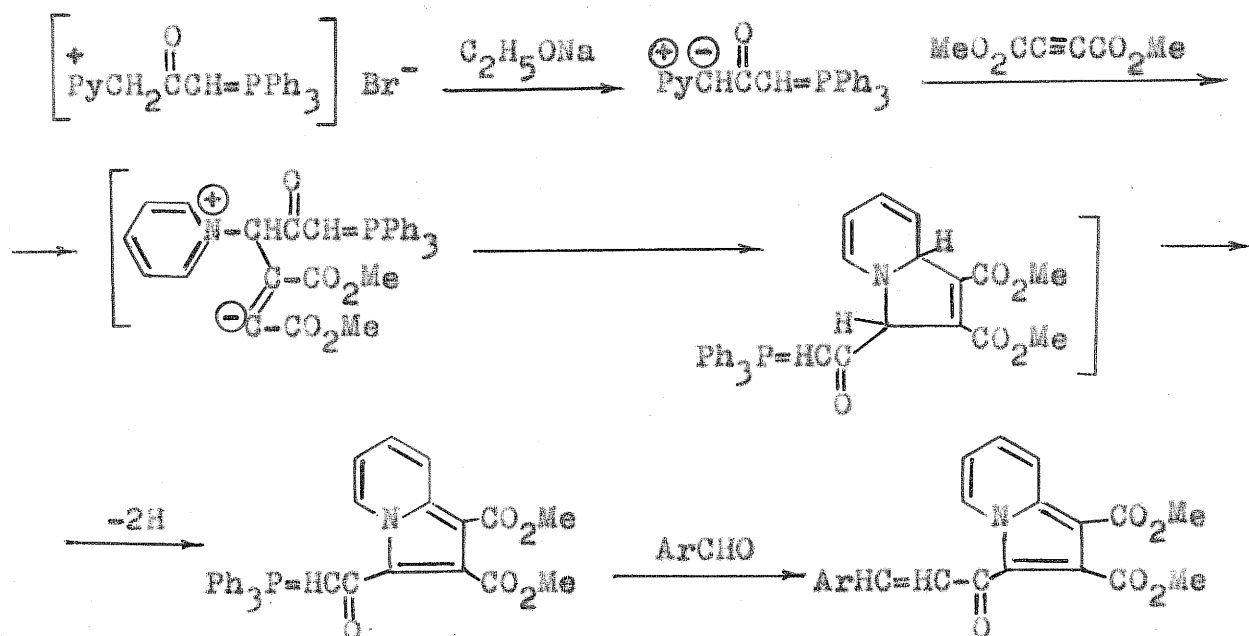
За годы, прошедшие со времени открытия реакции Виттига, по этому методу было получено большое число олефинов. Реакция эта не ограничена получением только простых алкил- или арилзамещенных производных этилена, но применима также для синтеза , -непредельных карбонильных соединений, эфиров ненасыщенных карбоновых кислот, природных полиенов, а также винилгалогенидов и простых виниловых эфиров [I-3, 9].

В последнее время значительное развитие получила химия гетероциклических фосфорилидов и фосфониевых солей. Последние можно использовать для получения соответствующих гетероциклических соединений, которые не содержат фосфора, но их синтез другими методами является сложным процессом. Как показано в работах [80-84], из доступных соединений можно получить производные оксазолов, тиазолов, тетразолов и другие гетероциклические соединения. Для примера приведем схему получения I-п-нитростирил-5-фенил-1,2,3,4-тетразола.

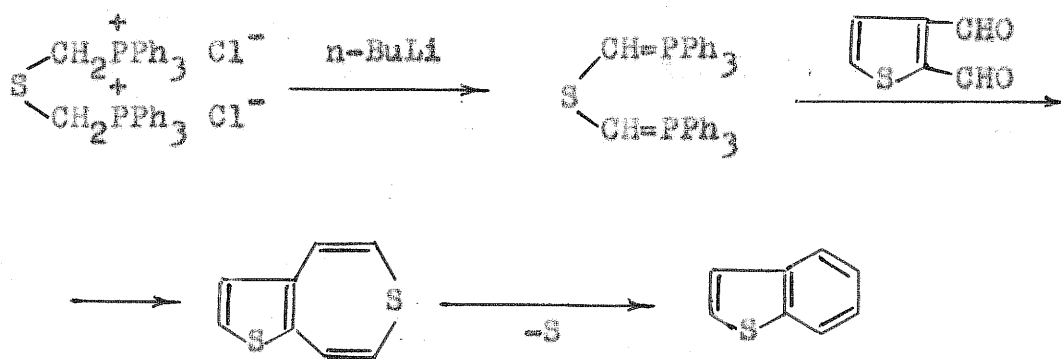




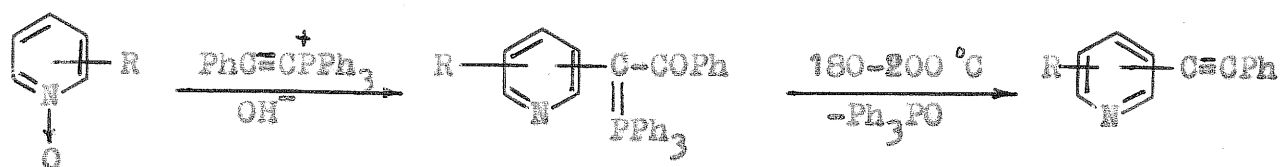
В другой работе [85] на основе илид-соли, содержащей группы Ph_3P^+ и Pu^+ в положениях I,3, разработан способ получения производных индолизина. Во всех случаях реакция протекает сначала по пиридиновому концу молекулы дилида, а в более жестких условиях реагирует и фосфониевый фрагмент.



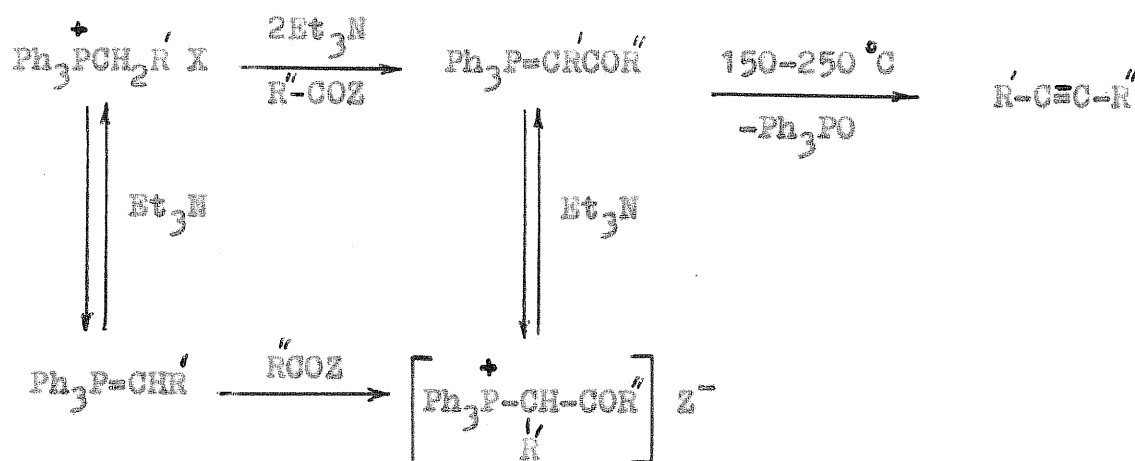
Новые циклы могут образовываться и в межмолекулярных реакциях, включающих две реакции Виттига [86].



Реакция Виттига оказалась полезной для синтеза циклопентадиенов [87] и производных кумарина [88]. Весьма оригинальна реакция N-оксипиридинов с фосфониевой солью, содержащей остаток фенилацетилена [6]. Образующиеся в этой реакции илidy фосфора при термическом разложении дают труднодоступные замещенные пиридины.



Фосфорилиды вступают в реакцию также с ацилирующими средствами [89]. При этом образуются ацилированные фосфорилиды, которые могут быть использованы для получения соединений других классов, в том числе и ацетиленпроизводных.



Совершенно иной случай представляет собой взаимодействие гексафторизопропилидентриэтоксифосфорана с ангидридами и галогенангидридами перфторкарбоновых кислот [90]. Эти реагенты в мягких условиях образуют продукты реакции Виттига.

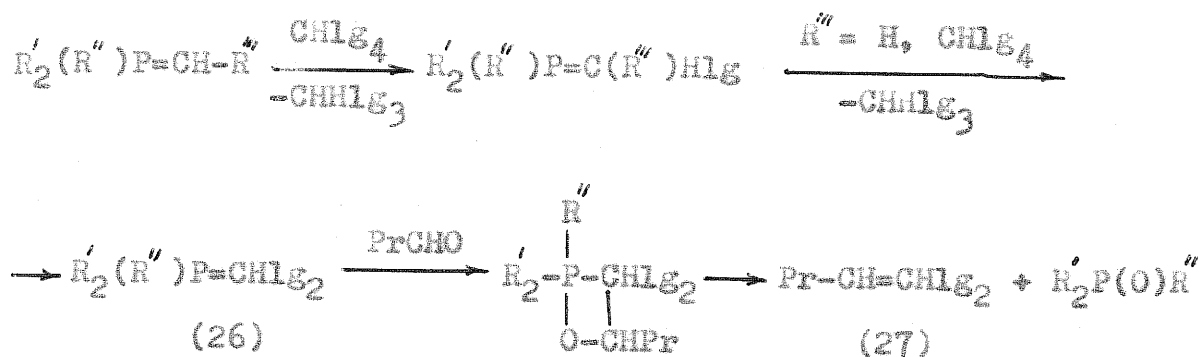


Интересно отметить, что этот илид не удалось ввести в реакцию Виттига даже с такими типичными карбонильными соединениями, как бензальдегид, трифторацетофенон, гексафторацетон.

Реакция Виттига может быть также использована для синтеза не-предельных кетонов [91].



Недавно обнаружено, что илиды фосфора при взаимодействии с тетрагалогенидами метана обменивают атомы водорода при α -углероде на атомы галогенов, превращаясь в α -галогенсодержащие илиды [92, 93].

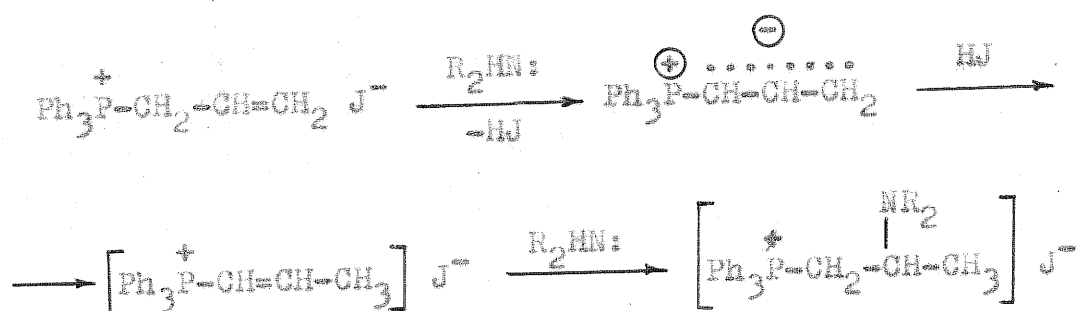


Илиды (26) активно реагируют с альдегидами, превращаясь в I,I-дигалогеналканы (27).

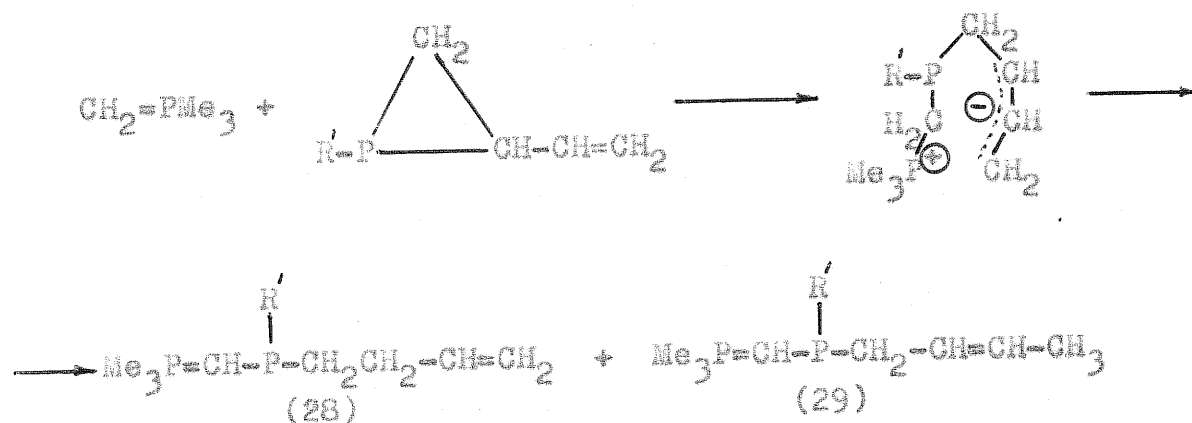
Фосфорилид, содержащий атом галогена возле фосфора и углерода, получен методом перегруппировки фосфинов в илиды фосфора [94].



Есть сообщение о взаимодействии йодистого аллилтрифенилфосфония с аминами, которое приводит к образованию 2-аминопропилтрифенилфосфониййодиду [95].

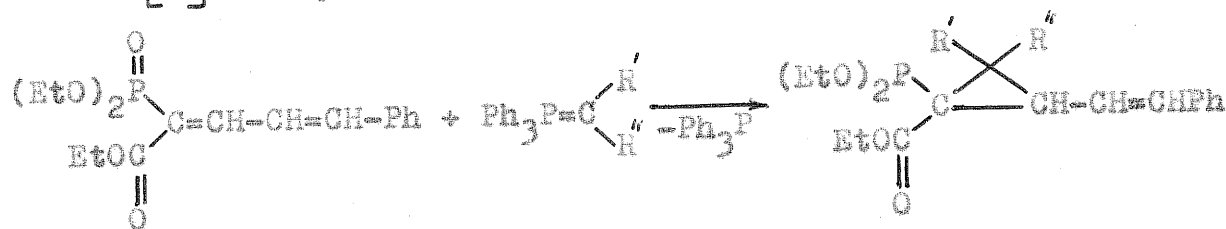


О взаимодействии фосфорилидов с фосфинами с раскрытием цикла сообщается в работе [96].



Предполагают нуклеофильную атаку метилентрифенилфосфорана на Р-атом винилфосфирана с раскрытием цикла, в котором происходит перенос H^+ от $-\text{CH}_2$ группы фосфорилида к $\text{C}_{(2)}$ или $\text{C}_{(4)}$ -атомам бутенил-аниона с образованием в одинаковом соотношении изомеров (28) и (29).

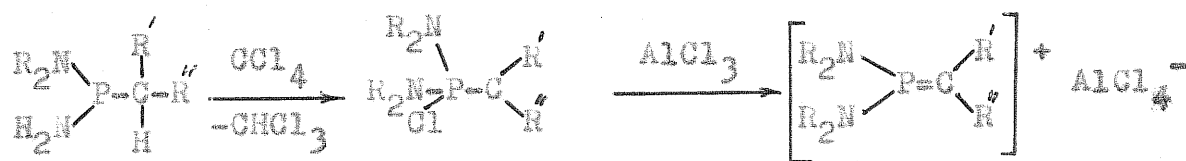
С другой стороны, фосфониевые илиды реагируют с бутадиенилфосфонатом [97] с образованием цикла.



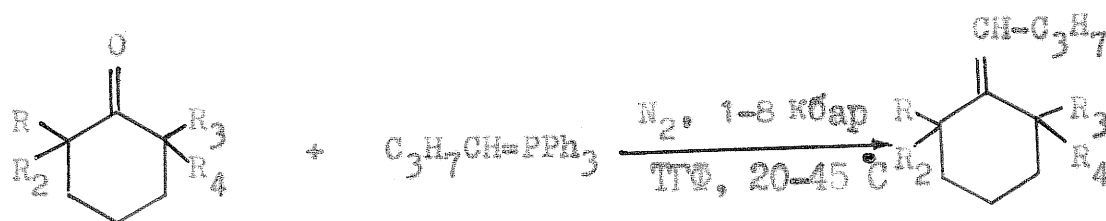
В работе [98] изучены комплексообразующие свойства фосфорилидов с ионами Li , Co(II) и Cu(II) , а в работах [99, 100] присоединение тяжелых атомов халькогенов (S , Se) и галогеноний-ионов к илидам фосфора.



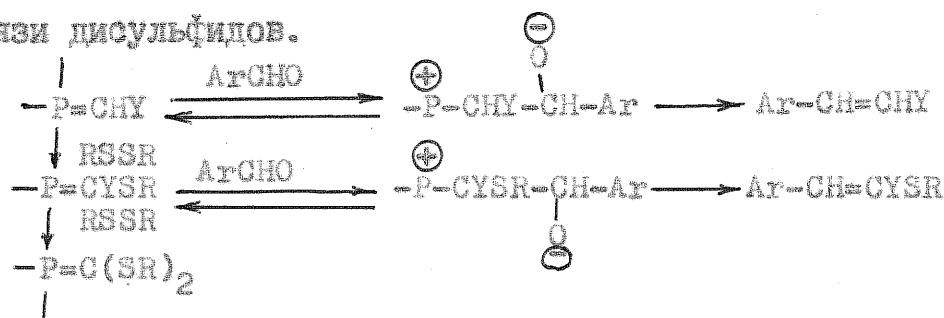
Попытки синтеза метилфосфониевых катионов из Р-хлорметиленфосфоранов сделаны в работе [101]. Строение полученных продуктов подтверждено ^{31}P - и ^{27}Al - ЯМР-спектрами.



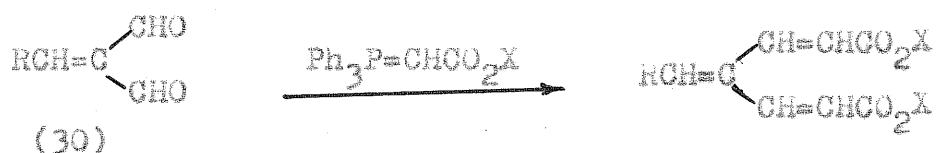
Если приходится проводить реакцию Виттига с пространственно затрудненными альдегидами [102] или кетонами [103], то рекомендуется применять повышенное давление.



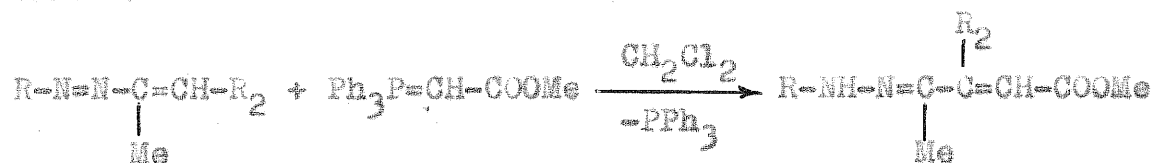
Взаимодействие (α -галогеналкил)фосфониевых солей с серосодержащими нуклеофилами и ароматическими альдегидами описано в работе [104]. Указывается на конкуренцию между ароматическими альдегидами и дикарбамоилдисульфидом за промежуточно образующийся карбамидметиленилид в различных растворителях. Более полярные растворители (ДМФА) способствуют образованию бетаина и реакции Виттига, менее полярные растворители (бензол) способствуют расщеплению S-S-связи дисульфидов.



Интересными объектами для изучения региоселективности реакции Виттига являются замещенные арилиденмалоновые диальдегиды типа (30), в которых две альдегидные группы, сопряженные с двойной связью, находятся в геминальном положении [105]. Изучено взаимодействие карбалкоксиметилентрифенилфосфорана с (30) и обнаружено, что в зависимости от строения исходных арилиденмалоновых диальдегидов в реакцию вступает либо одна, либо обе карбонильные группы.



Карбометоксиметилентрифенилфосфоран вступает в реакцию с азоалканами с образованием α -олефинированных карбонильных соединений [106]. Показано, что в ходе реакции не протекает образование продуктов циклоприсоединения, характерное для аналогичных реакций Виттига.



Подводя итог обзору литературных данных по реакции Виттига, следует еще раз подчеркнуть, что она является наиболее удобным методом синтеза олефинов, вообще, и стереоизомеров, в частности. Реакция протекает, как правило, без осложнений, а в качестве реагентов можно использовать большое число разнообразных илидов и карбонильных соединений. Эта реакция находит широкое применение в тонком органическом синтезе, примером чего может служить получение природных соединений и их аналогов, циклических и гетероциклических систем, веществ с фотолуминесцентными, противомикробными и другими ценными свойствами. Поэтому проблема исследования реакционной способности илидов фосфора остается по-прежнему актуальной задачей и требует дальнейшего изучения.

Г л а в а II

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕТИЛПРОИЗВОДНЫЕ ЧЕРЕЗ ФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ

Известно, что хлорметилпроизводные можно восстанавливать в метилпроизводные; в качестве восстановителя использовались цинковая пыль в спирте [107, 108] или уксусной кислоте [109] и иногда водород в присутствии палладиевого катализатора [107] или комплексов палладия в системе жидкость/твердое тело [110].

Удобным источником получения таких соединений может быть предлагаемый нами метод восстановительного дехлорирования хлорметилпроизводных /нафталина, фенантрена/ при помощи трифенилфосфина. Для этого продукты хлорметилирования превращаются в фосфониевые соли, которые при действии щелочи расщепляются с образованием соответствующего метиларена и оксида трифенилфосфина. Кроме того, нами разработан метод получения 9-метилантрацена из 9-антраценкарбальдегида путем превращения его через аммониевую соль в фосфониевую и щелочным гидролизом последней.

Ввиду того, что фосфониевые соли являются ключевыми соединениями в настоящей работе и большинство из них – это новые соединения, то очевидна целесообразность последующего обсуждения их синтеза и доказательства строения.

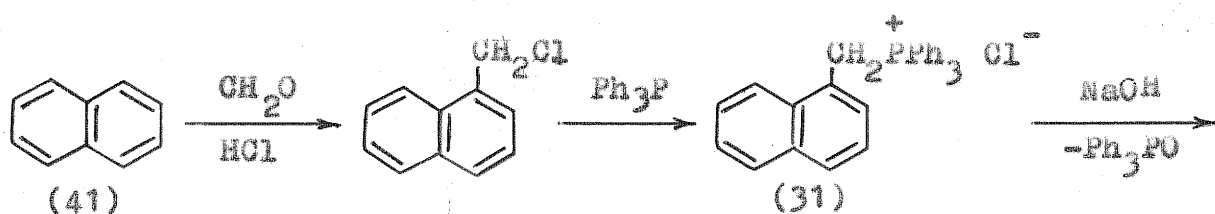
Следует отметить, что метилпроизводные полициклических углеводов не очень доступны, и поэтому разработка новых и более простых методов их получения представляет практический интерес.

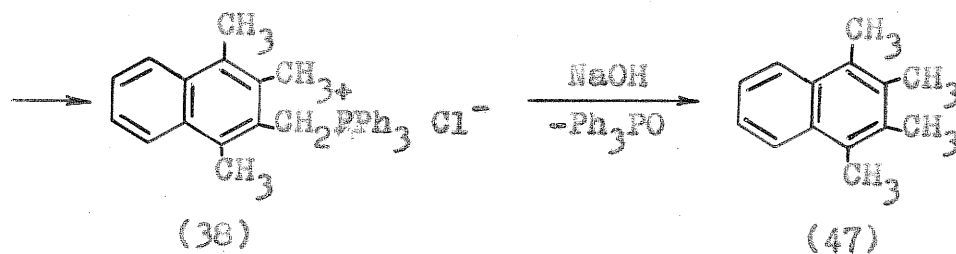
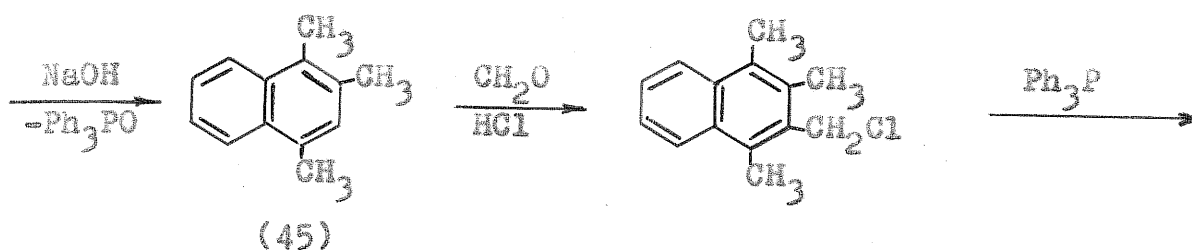
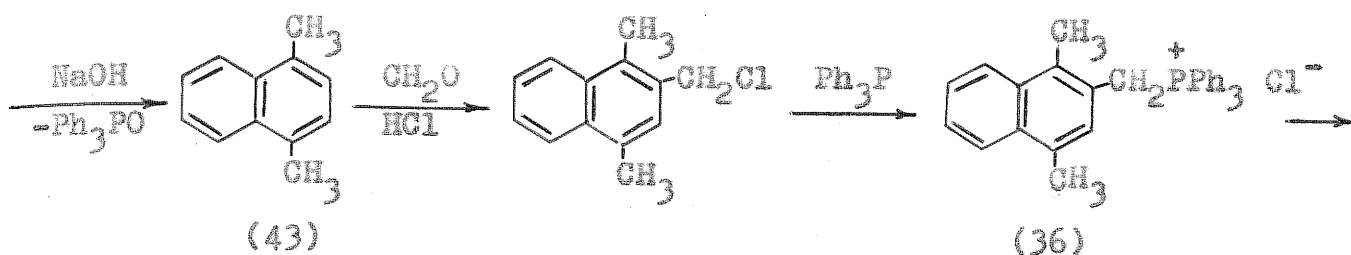
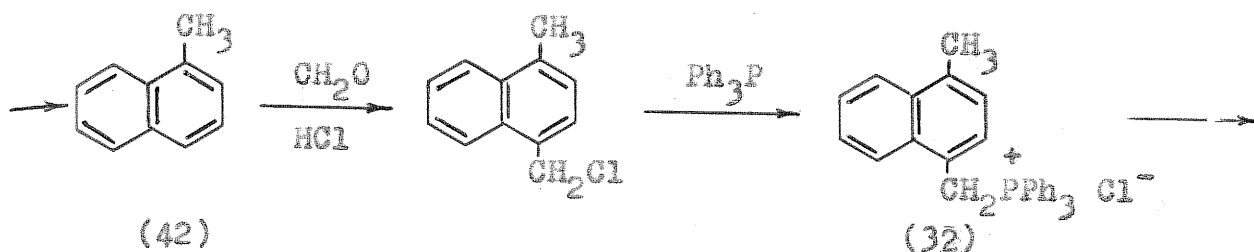
2.1. Применение монофосфониевых солей в синтезе полиметилнафталинов

При хлорметилировании нафталина и некоторых его метилзамещенных хлорметильная группа вступает в α -положения /если они свободны/ то-

го бензольного кольца, где уже имеются алкильные группы; если оба α -положения заняты, как в 1,4-диметилнафталине, то хлорметилирование идет в β -положение этого же бензольного кольца [107-108, III].

Используя в качестве исходного вещества нафталин, а также его метилзамещенные (1-, 2-метилнафталин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,8-диметилнафталин, 1,2,4-триметилнафталин, 1-хлорнафталин), реакцией хлорметилирования получали хлорметильные производные. Для этого нафталин или его метилпроизводные действовали параформом в присутствии хлористого цинка, пропуская одновременно хлористый водород. Далее с трифенилфосфином получены фосфониевые соли (3I-40) (см. табл. 2.I.), содержащие метилзамещенные нафталиновые циклы. Соли (3I-40) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, образующиеся при кипячении хлорметилпроизводных с трифенилфосфином в ксилоле или в толуоле. При действии щелочи фосфониевые соли (3I-40) расщепляются с образованием соответствующих полиметилнафталинов и оксида трифенилфосфина. Таким способом, исходя из нафталина (4I) можно получить 1-метилнафталин (42). Путем последовательного введения метильных групп 1-метилнафталин (42) превращается в 1,4-диметилнафталин (43), 1,2,4-триметилнафталин (45) и 1,2,3,4-тетраметилнафталин (47). Для характеристики полученных нафталинов, использовалось их свойство образовывать с пикриновой кислотой пикраты, температура плавления которых различается для пикратов различных изомеров. Температуры кипения и плавления синтезированных метилнафталинов, температуры плавления их пикратов соответствуют литературным данным [II2], что является подтверждением ниже предлагаемой схемы синтеза полиметилнафталинов:





Строение полученных веществ также однозначно подтверждено спектрами ПМР. Характерной особенностью спектров ПМР синтезированных фосфониевых солей, является наличие сигнала протонов метиленовой группы, которая проявляется в виде дублета в пределах 5.54-5.84 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия 13.67-14.65 Гц. Появление этого пика в спектре ПМР или его исчезновение служит характерным признаком протекания реакции. Так, в спектре монофосфониевой соли (38) (рис. I) присутствуют три синглета метильных групп (1.89 м. д., 2.12 м. д., 2.36 м.д.), а также дублет метиленовых протонов при 5.58 м. д. Ароматические протоны проявляются в виде мультиплета

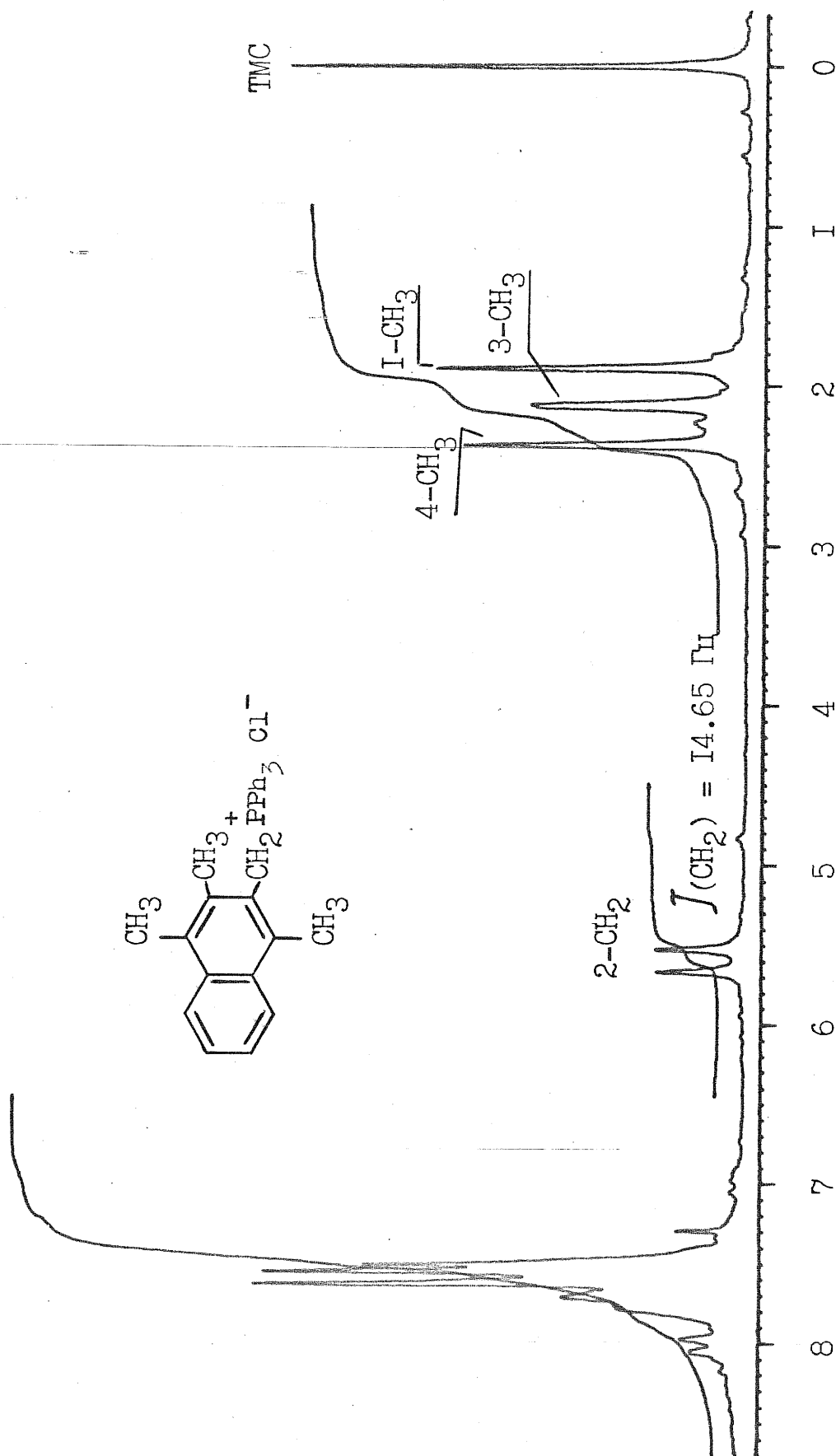


Рис. 1. Спектр ПМР I, 3, 4-триметил-2-нафтилметилтрифенилфосфонийхлорида (38) в дейтерохлороформе.

в диапазоне 7.37-8.11 м. д. Щелочным расщеплением фосфониевой соли (38) получили 1,2,3,4-тетраметилнафталин (47). В спектре ПМР соединений (47) (рис. 2) сигналы четырех метильных групп проявляются в виде двух синглетов (2.43 м. д., 2.62 м.д.), что есть доказательством симметричного строения данной системы, а четыре протона незамещенного бензольного кольца проявляются в виде двух мультиплетов (7.35-7.52 м. д., 7.95-8.11 м. д.).

В спектрах ЯМР ^{31}P сигнал фосфора в синтезированных фосфониевых солях расположен в пределах 19.30-22.80 м. д. и является сильно уширенным триплетом, что соответствует литературным данным [113] для соединений такого типа. Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) ядер ^{31}P с протонами метиленовой группы подтверждается при использовании двойного резонанса: при широкополостном подавлении протонов метиленовой группы наблюдается уширение наблюдаемого сигнала. Точную величину КССВ $^2J^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ определить не удалось из-за значительного уширения сигнала.

Аналогично из 2-метилнафталина через фосфониевую соль (32) получается 1,2-диметилнафталин (44), который через фосфониевую соль (34) переведен в 1,2,4-триметилнафталин (45); последующий ряд превращений приводит к тетраметилнафталину (47). Далее можно было бы вести хлорметилирование и ввести таким путем метильные группы во второе ядро.

Хлорметилирование 1,8-диметилнафталина идет в положение 4 [109], в результате чего можно получить фосфониевую соль (37), а щелочное расщепление последней приводит к 1,4,5-триметилнафталину (46), строение которого подтверждено спектром ПМР. Применяя в качестве исходных веществ остальные из 10 возможных диметилнафталинов, можно через фосфониевые соли получить другие триметилнафталины.

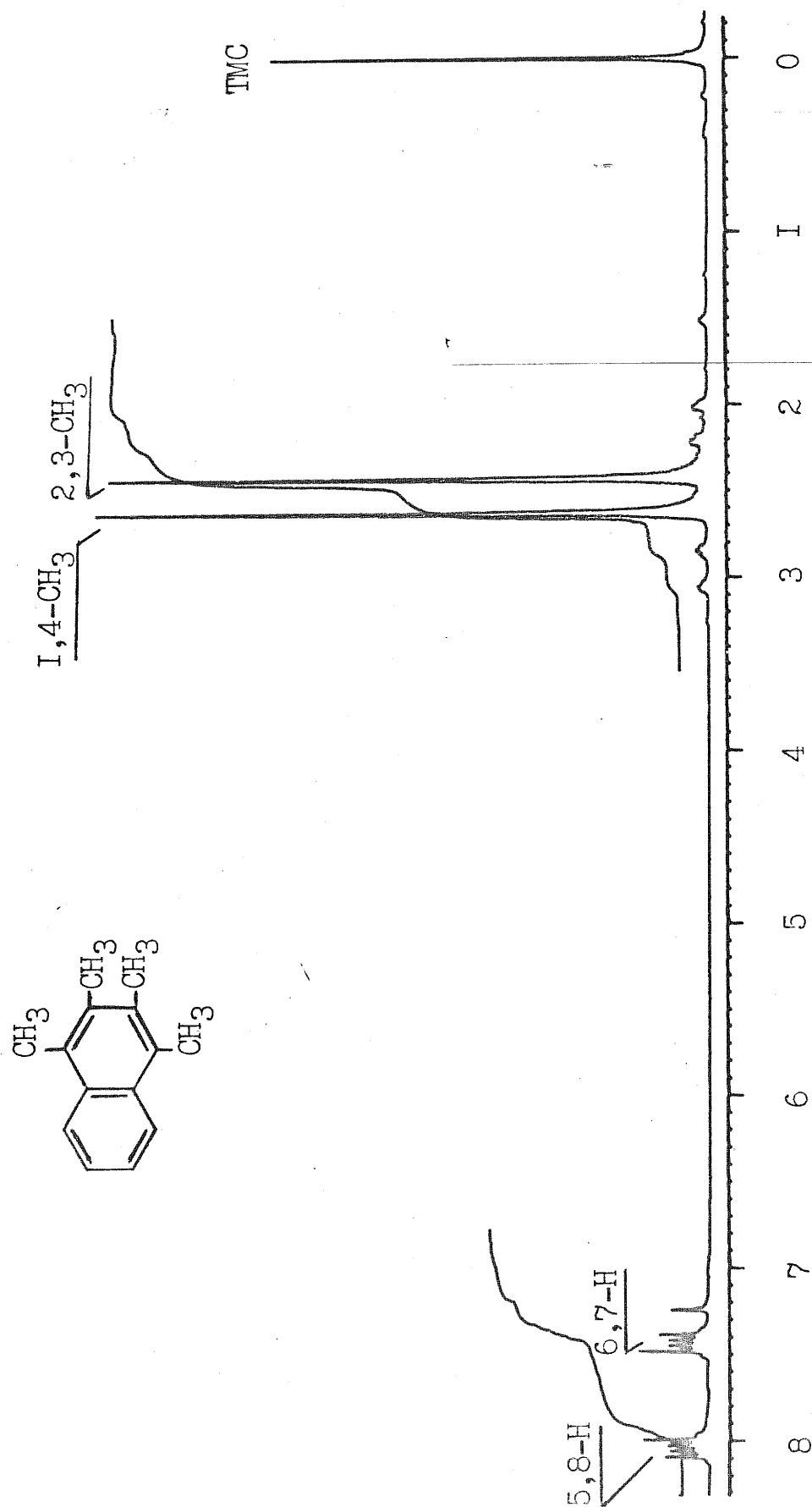


Рис. 2. Спектр ГМР 1,2,3,4-тетраметилнафталина (47) в дейтерохлороформе.

Хлорметилированием I-хлорнафталина [II4] мы получили I-хлор-4-хлорметилнафталин. Далее из этого продукта реакции получается фосфониевая соль (39), а ее щелочное расщепление дает I-хлор-4-метилнафталин (48).

2.2. Получение I,5-диметилнафталина из 2,6-ди-трет-бутилнафталина через бис-фосфониевую соль

Известно, что введение трет-бутильных групп используется в реакциях ароматических соединений для защиты одних положений и для направления других заместителей в желаемые положения. Так, путем введения двух трет-бутильных групп в положения 2 и 6 нафталина [II5] появляется возможность направить заместители однозначно в положения 4 и 8, в то время как, например, прямое бис-хлорметилирование нафталина дает смесь, в которой преобладает I,4-изомер. Из продукта хлорметилирования 2,6-ди-трет-бутилнафталина (4I) мы получили бис-фосфониевую соль (40), щелочное расщепление которой дает I,5-диметил-3,7-ди-трет-бутилнафталин (49).

В спектре ПМР бис-фосфониевой соли (40) (рис. 3) трет-бутильные группы проявляются в виде одного синглета в области 0.80 м.д. Дублет (5.92 м.д.) указывает на наличие метиленовых групп. В соединении (49) (рис. 4) сигнал трет-бутильной группы наблюдается при 1.41 м.д. Две метильные группы дают синглет в области 2.70 м.д. Наконец, ароматические протоны проявляются в виде двух синглетов (7.39 м.д., 7.74 м.д.).

При сравнении спектров ПМР фосфониевой соли (40) и I,5-дихлорметил-3,7-ди-трет-бутилнафталина (4I) оказалось, что сигналы трет-бутильной группы фосфониевой соли (40) смещены на 0,6 м.д. в более сильное поле по сравнению с нафталиновым производным (4I).

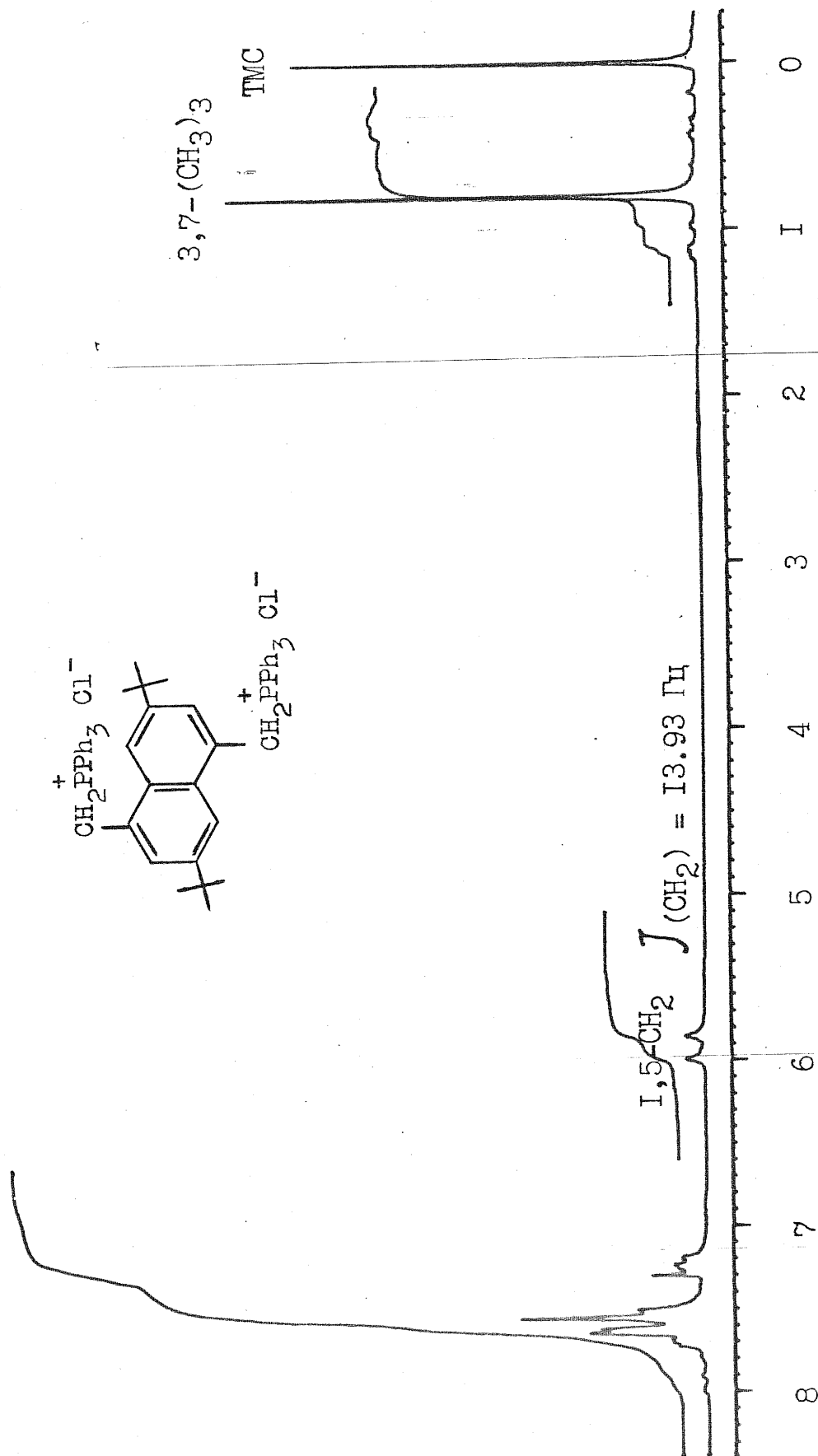


Рис. 3. Спектр ПМР I, 5-бис (хлоридотрифенилфосфониометил) -3,7-ди-трет-бутилнафталина (40) в дейтерохлороформе.

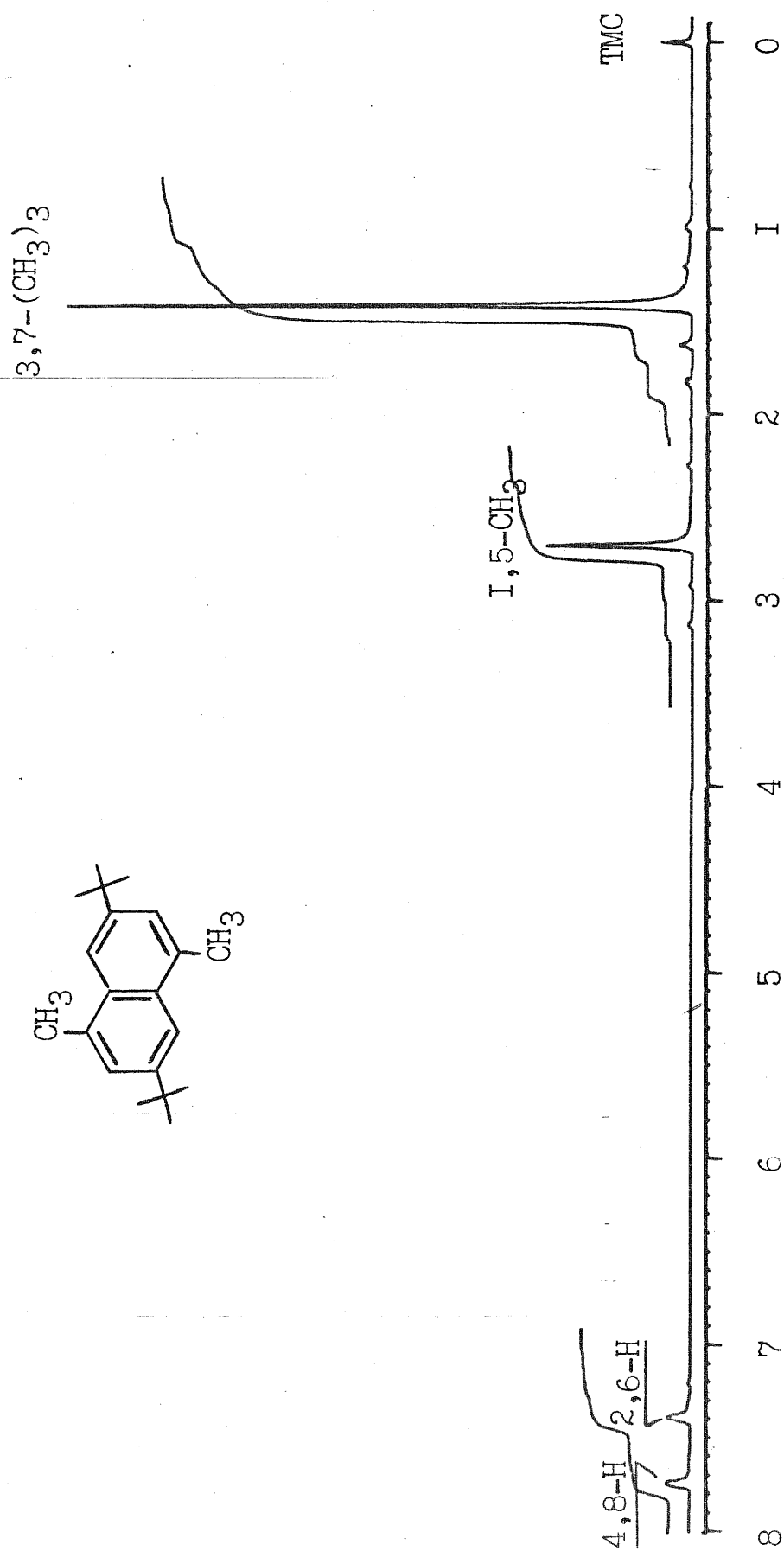
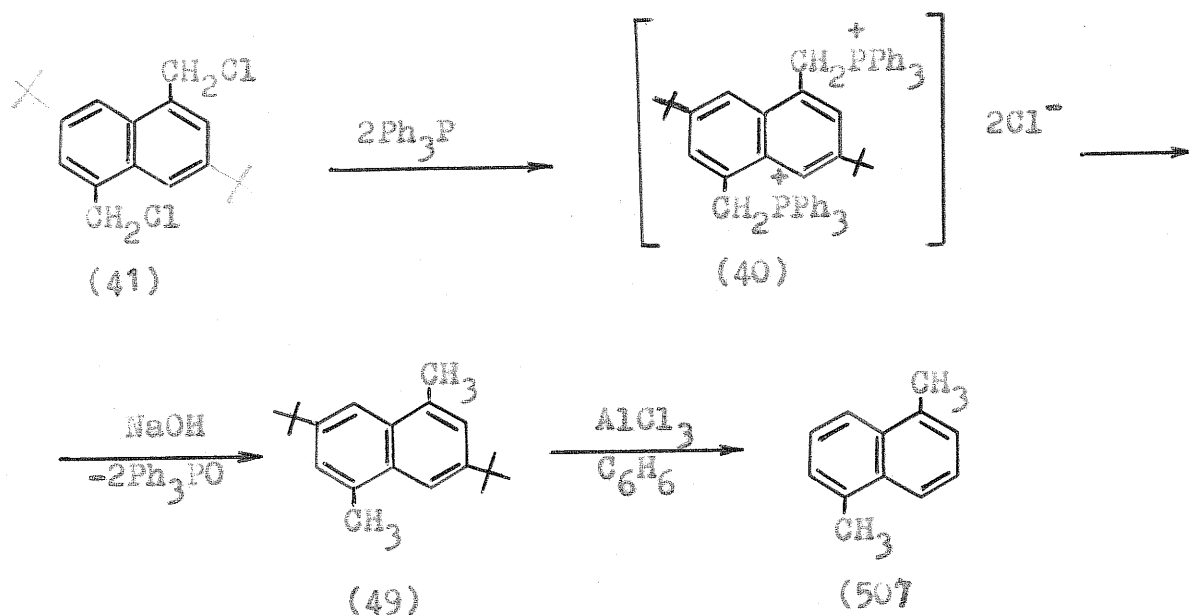


Рис. 4. Спектр ¹HMR 1,5-диметил-3,7-ди-трет-бутилнафталина (49) в дейтерохлороформе.

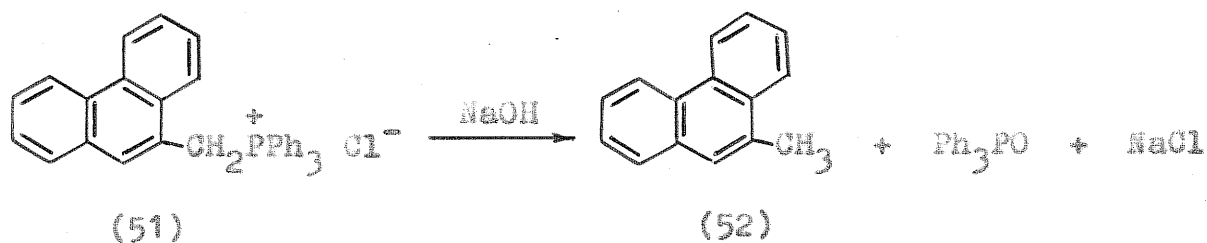
Такой диамагнитный сдвиг мы объясняем магнитной анизотропией бен-
зольных колец трифенилфосфониевого заместителя. Данный вывод под-
тверждается рассмотрением пространственных моделей этих соединений.



Отщеплением трет-бутильных групп от вещества (49) получили 1,5-
диметилнафталин (50) [II5].

2.3. Синтез 9-метилфенантрена через фосфониевую соль

Другие хлорметилпроизводные полициклических соединений также
могут быть переведены в метилпроизводные через фосфониевые соли.
Примером может служить синтез 9-метилфенантрена (52). Фенантрен
хлорметилируется в положение 9. Из образующегося хлорметильного
производного получается фосфониевая соль (51), а ее щелочное рас-
щепление дает с хорошим выходом 9-метилфенантрен (52).



В спектре ГМР соединения (5I) обнаруживается характерный дублет метиленовой группы при 5.88 м.д. (рис. 5), а сигнал метильной группы 9-метилфенантрена проявляется в виде дублета при 2.70 м.д. (рис. 6).

Тщательно очищать продукт хлорметилирования фенантрена от непрореагировавшего фенантрена нет необходимости, так как синтез фосфониевой соли (5I) осуществляется в ксилоле, в котором фенантрен растворяется, а в осадок выпадает соль (5I); последнюю к тому же можно очистить промывкой растворителями или перекристаллизацией.

Описываемый путь превращения ароматических хлорметильных производных (галогенометильных производных) в метиларены (см. табл. 2.3) состоит из двух стадий - получения фосфониевой соли и ее щелочного расщепления, простых в исполнении и протекающих с высокими выходами. В тех случаях, когда хлорметильное производное можно восстановить при помощи цинковой пыли, используют этот еще более простой способ. Однако при действии водорода в некоторых случаях может протекать восстановление цикла. Особенно это наблюдается в случае высших полициклов. Метод с использованием фосфониевых солей свободен от этого недостатка, что доказано на примере полиметилнафталинов и производном фенантрена.

Второе преимущество синтеза метиларенов через фосфониевые соли заключается в том, что нет необходимости тщательно очищать продукты хлорметилирования от примесей типа диарилметанов, образование которых часто сопровождает реакцию хлорметилирования, и от непрореагировавших исходных аренов. Эти примеси, загрязняющие хлорметильные производные, остаются в неполярных растворителях типа бензола, толуола или ксилола при получении фосфониевых солей. К тому же

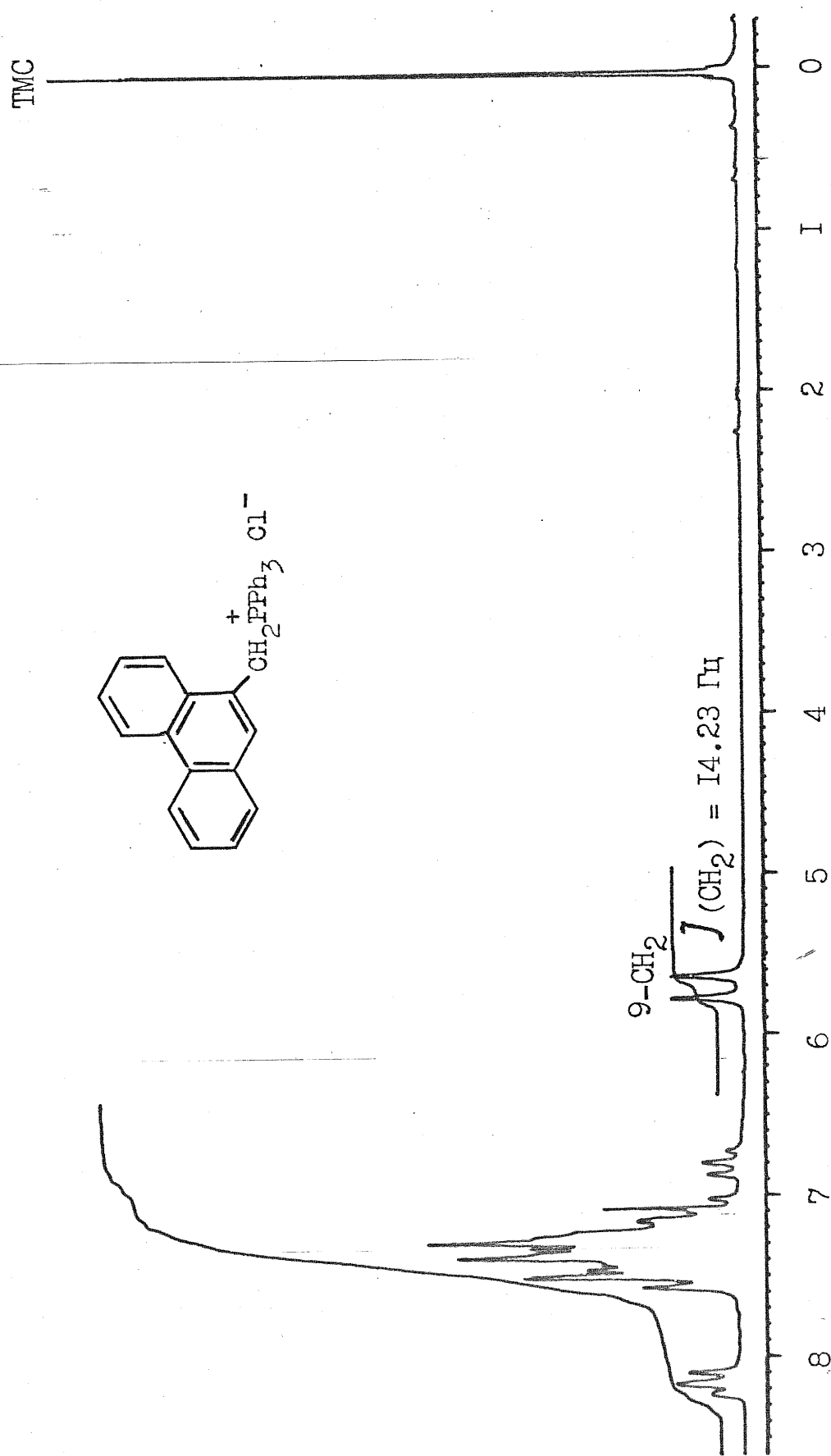


Рис. 5. Спектр ПМР 9-фенантриметилтрифенилфосфонийхлорида (5I) в дейтерохлороформе.

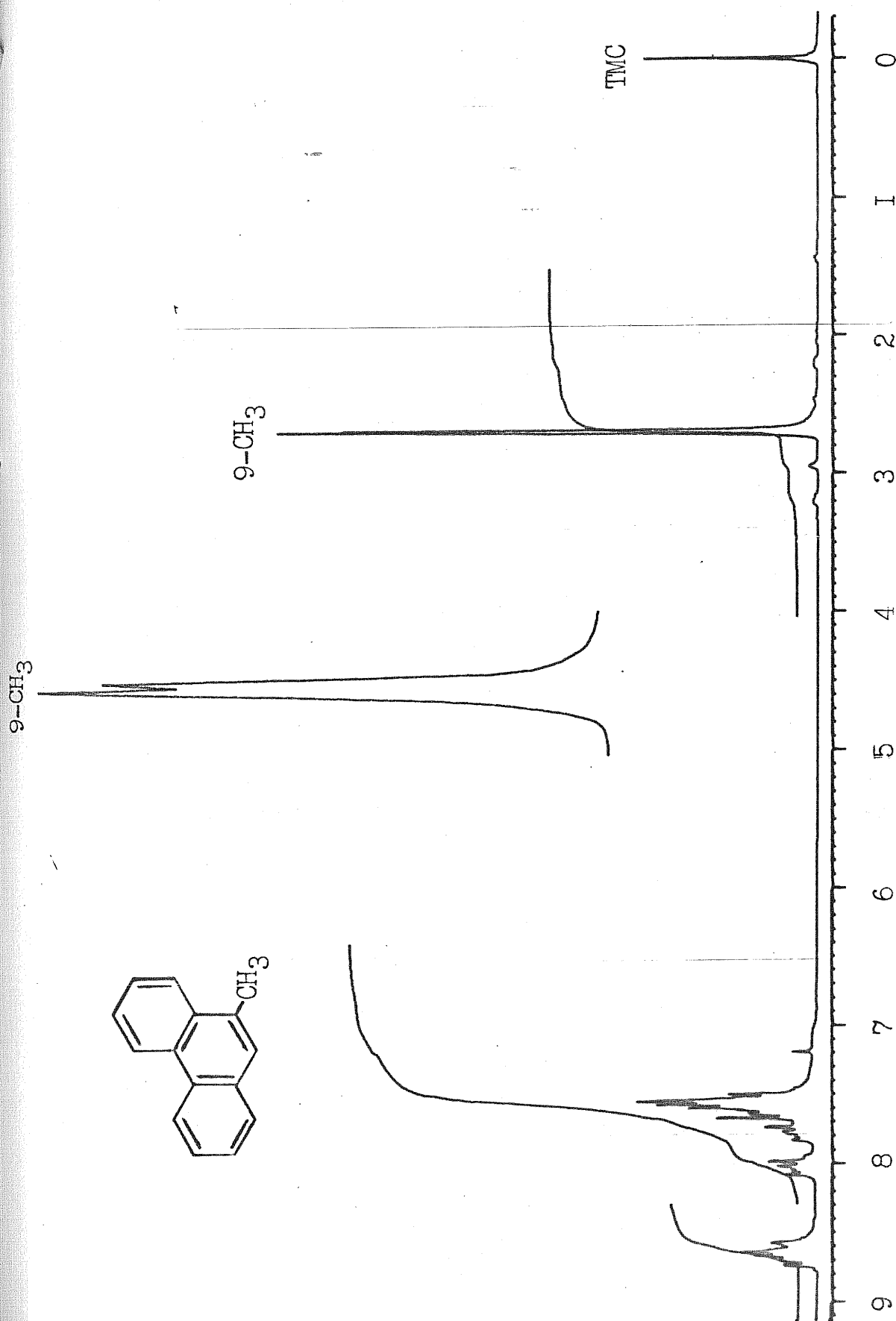


Рис. 6. Спектр ПМР 9-метилфенантрена (52) в дейтерохлороформе.

фосфониевые соли при необходимости легко очищаются перекристаллизацией (многие, особенно хлориды, даже из воды) или переосаждением (например, из хлороформа эфиром). Большинство фосфониевых солей не растворимы в ацетоне и содержащиеся в них возможные примеси можно отмывать этим растворителем.

Наконец, синтез метиларенов через фосфониевые соли исключает процесс гидродегалкилирования [II6] или элиминирование других групп, например, атомов хлора, связанных с ядром (см. синтез 1-хлор-4-метилнафталина (48)), что также имеет место при восстановлении атомарным водородом.

Таким образом, превращение хлорметильных производных в метиларены через фосфониевые соли идет без затрагивания других функциональных групп, поэтому этот путь можно использовать также для определения места вступления заместителей в реакциях хлорметилирования.

2.4. Синтез 9-метилантрацена из 9-антраценкарбальдегида через фосфониевую соль

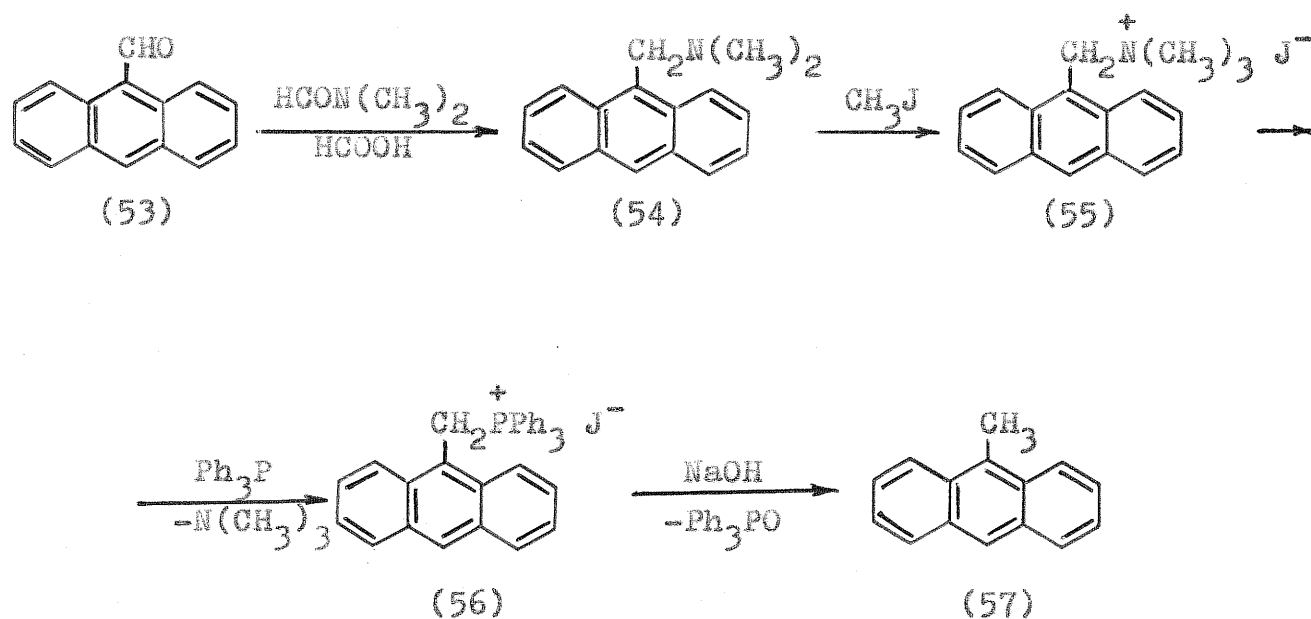
9-Метилантрацен находит применение в органическом синтезе для получения других производных антрацена, обладающих фотолюминесцентными и полупроводниковыми свойствами, а также как диен в реакциях диенового синтеза.

Известно, что 9-метилантрацен образуется при метилировании антрацена диметилсульфоксидом в присутствии трет-бутилата калия [II7] или при действии на антрацен метильных радикалов [II8]. Выходы 9-метилантрацена в этих реакциях невысокие, кроме того, наряду с 9-метилантраценом образуется 9,10-диметилантрацен, остается также непрореагировавший антрацен, и из этой смеси трудно выделить желаемый продукт в чистом виде.

Описан также синтез 9-метилантрацена из антрона и метилмагний-йодида [119]. Недостатком этого метода является образование побочных продуктов (антрахинона, диантрона, остатки антрона) и очистка целевого продукта довольно сложная. В работах рекомендуются такие методы очистки 9-метилантрацена, как обработка щелочью, многократная перекристаллизация из разных растворителей, перегонка в вакууме над металлическим натрием.

Проводя работы по синтезу и изучению свойств фосфониевых солей, мы разработали способ превращения 9-антраценкарбальдегида в 9-метилантрацен.

Исходный 9-антраценкарбальдегид (53) мы превращали в 9-(диметиламинометил)антрацен (54) по методу, описанному для пиренальдегида [120]. Далее под действием метилйодида амин (54) без выделения превращали в четвертичную аммониевую соль (55). Из аммониевой соли (55) кипячением ее с трифенилфосфином в растворителе была получена фосфониевая соль (56), щелочное расщепление которой дает 9-метилантрацен (57).



По предлагаемому методу получается 9-метилантрацен (57) с выходом 86% и хорошего качества, не содержащий примесей антрацена или диметилантрацена.

Строение (9-антрилметил)трифениламмониййодида (55) подтверждено спектром ПМР (рис. 7). Три метильные группы проявляются в виде одного синглета при 3.09 м.д. и метиленовая группа также в виде синглета в области 5.69 м.д. Ароматические протоны в виде одного мультиплета 7.51-7.83 м.д., двух дублетов (8.23 м.д., 8.73 м.д.) и одного синглета 8.92 м.д. В спектре ПМР соединения (56) метиленовая группа проявляется в виде дублета при 5.79 м.д. (рис. 8), а метильная группа 9-метилантрацена (57) в виде синглета в области 3.06 м.д. (рис. 9).

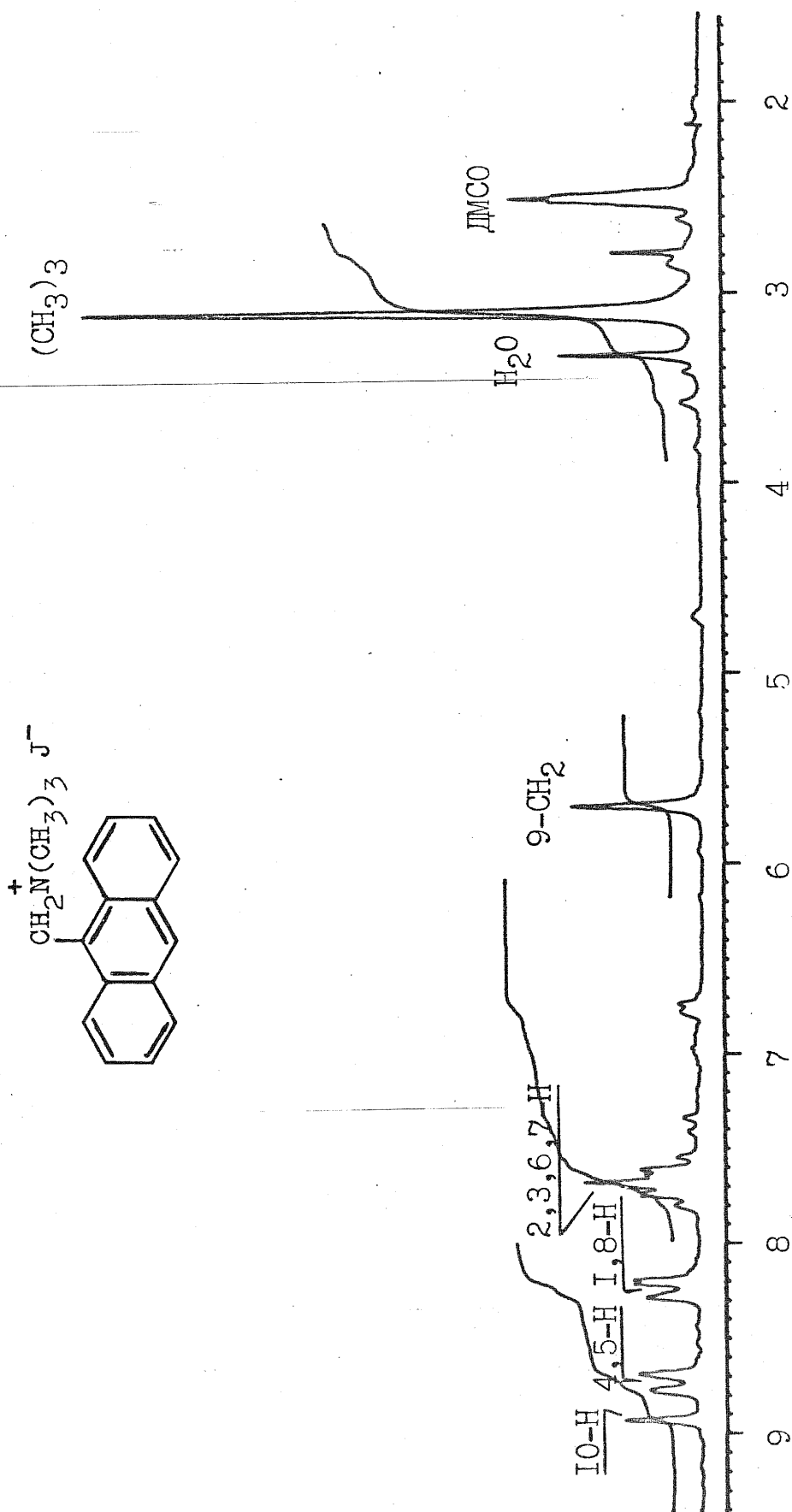


Рис. 7. Спектр ПМР (9-антрилметил)трифенилammониййодида (55) в дейтеродиметилсульфоксиде, содержащем H_2O .

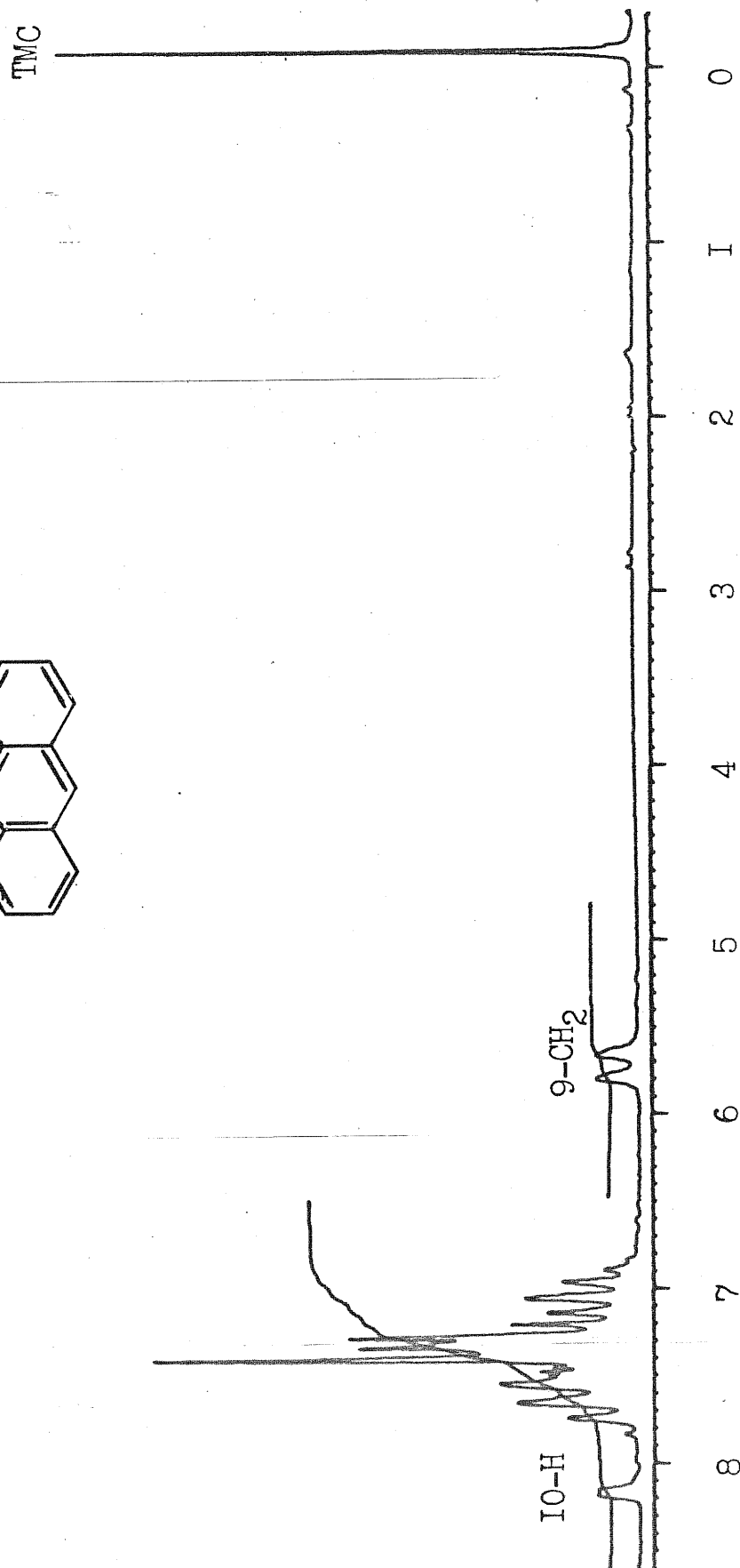
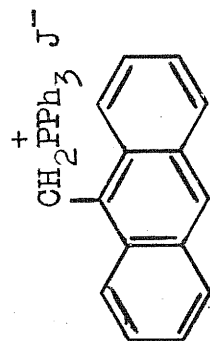


Рис. 8. Спектр ПМР (9-антрилметил)трифенилфосфонийиодида (56) в дейтерохлорформе.

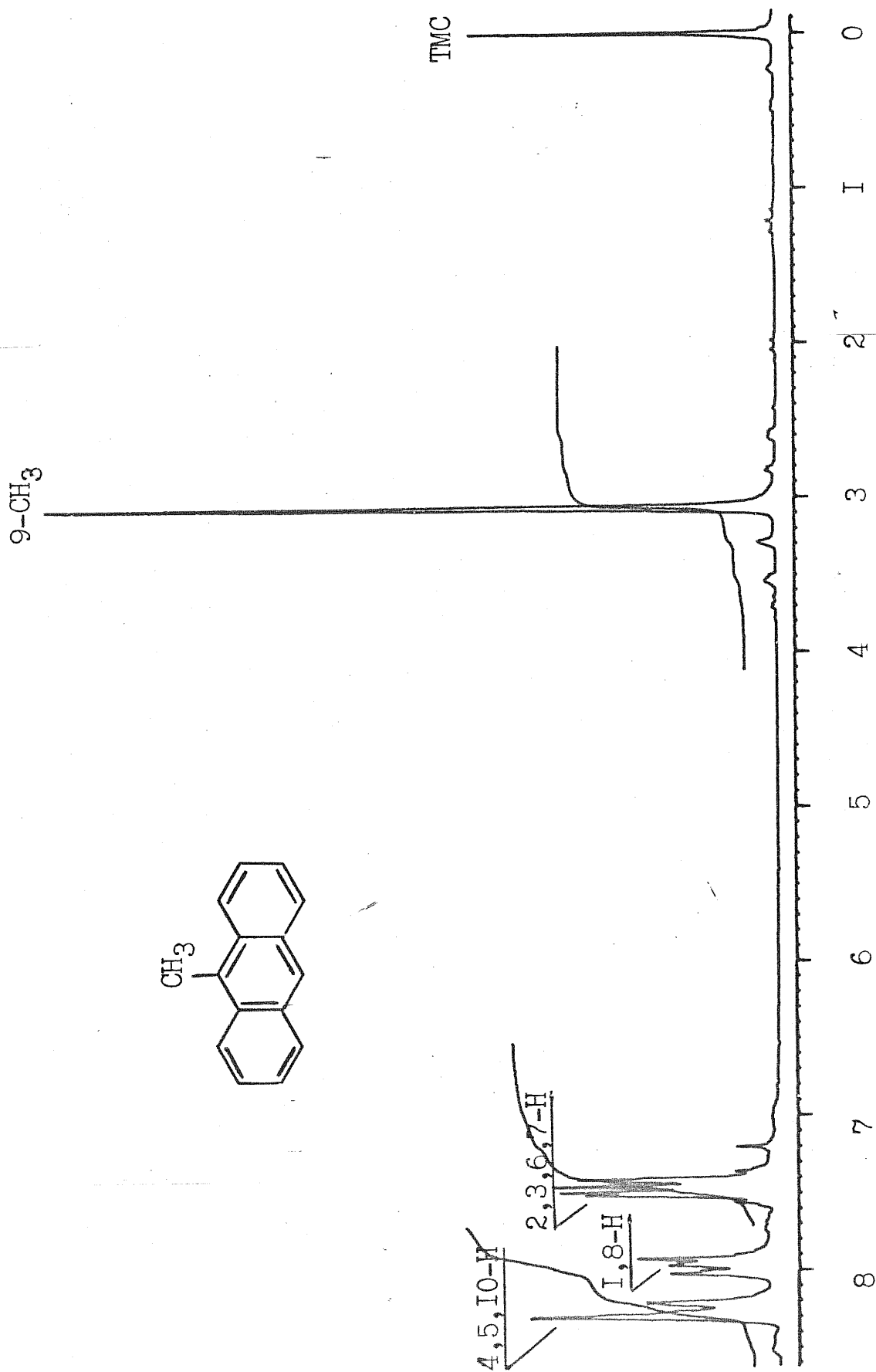


Рис. 9. Спектр ПМР 9-метилантрацена (57) в дейтерохлороформе.

2.5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральные исследования фосфониевых солей (3I-40, 5I, 56), аммониевой соли (55) и метиларенов (42-50, 52, 57) проводились на спектрометре WP-100 (BRUKER). В качестве растворителей использовали дейтерохлороформ, а для соединения (55) дейтеродиметилсульфоксид. Химсдвиги приведены относительно тетраметилсилана (внутренний стандарт 0 м.д.).

(Арилметил)трифенилфосфонийхлориды (3I-39)

В круглодонной колбе с обратным холодильником, снабженным CaCl_2 -трубкой, кипятили 0,1 моль соответствующего хлорметилнафталина с 0,1 моль трифенилфосфина в 150 мл безводного ксилола в течение 7 часов. При этом образуются белые осадки фосфониевых солей (3I-39), количество которых постепенно увеличивается. После частичного охлаждения смеси осадок отфильтровывали, промывали бензолом и сушили на воздухе. При дальнейшем кипячении фильтрата в некоторых случаях можно получить дополнительное количество фосфониевой соли. Получающиеся фосфониевые соли обычно достаточно чистые для дальнейшего использования. При необходимости большинство из них можно перекристаллизовать из воды, либо же переосадить из спирта эфиром. Если фосфониевая соль не выпадает из воды, то ее можно осадить в виде менее растворимого бромида (прибавляя раствор бромида натрия или калия), либо в виде еще менее растворимого йодида. После перекристаллизации (особенно из воды) фосфониевые соли (3I-39) сушили при температуре 100-110 °C, так как некоторые из них образуют кристаллогидраты. Выходы, аналитические и спектральные данные указаны в табл. 2.1. и 2.2.

I,5-Бис(хлоридотрифенилфосфониометил)-3,7-ди-трет-
бутилнафталин (40)

Кипятили 6.74 г (20 ммоль) I,5-ди-хлорметил-ди-трет-бутилнафталина (41) с 11 г (42 ммоль) трифенилфосфина в 40 мл перегнанного диметилформамида в колбе с обратным холодильником, снабженным CaCl_2 -трубкой, в течение 2 часов. Бис-фосфониевая соль (40) выпадает в осадок. Смесь охладили, белый осадок отфильтровали, промывали эфиром и сушили на воздухе. Соль получается достаточно чистой для дальнейших превращений. При необходимости дальнейшей очистки ее переосаждали из спирта эфиром. Бис-фосфониевая соль (40) не имеет четкой температуры плавления, при нагревании она разлагается около 370°C , но медленное разложение начинается выше 320°C (вначале соль желтеет, потом темнеет). Выходы, аналитические и спектральные данные указаны в таблице 2.1 и 2.2.

Синтез метилнафталинов (42-50)

Растворяли 0.1 моль фосфониевой соли (31-40) при нагревании в 100 мл этанола и в нагретый раствор прибавляли порциями раствор 4.2 г (0.105 моль) NaOH в 40 мл воды. Для бис-фосфониевой соли (40) брали 0.2 моль NaOH. Смесь кипятили в течение нескольких минут.

Если ожидаемый метилнафталин - кристаллическое вещество, то смесь оставляли на несколько часов при комнатной температуре для выделения продукта. Осадок отфильтровывали и промывали разбавленным спиртом (3:1). При необходимости перекристаллизовывали из этилового спирта. Некоторое дополнительное количество вещества можно получить экстракцией спиртово-водного фильтрата небольшим количеством гексана или петролейного эфира. Гексан отгоняли, остаток, содержащий примесь Ph_3PO , кристаллизовали из этанола.

В случае жидких метилнафталинов выделившееся масло после охлаждения смеси до комнатной температуры отделяли, фильтрат экстрагировали 10-15 мл гексана или петролейного эфира (большое количество этих растворителей не следует брать, так как они извлекают в некоторой степени также Pn_3PO). Экстракт объединяли с отделенным маслом, разбавляли еще петролейным эфиром, сушили безводным K_2CO_3 , фильтровали, петролейный эфир или гексан отгоняли и остаток перегоняли при обычном давлении либо в вакууме.

Температуры кипения и плавления синтезированных метилнафталинов, температуры плавления их пикратов соответствовали литературным данным [112]. Выходы и спектральные данные указаны в табл. 2.3.

9-Фенантрилметилтрифенилфосфонийхлорид (51)

Раствор 4 г 9-хлорметилфенантрена и 5 г трифенилфосфина в 50 мл безводного ксилола кипятили в течение 10 часов. Осадок отфильтровывали, промыли бензолом, для очистки кипятили с этилацетатом, фильтровали и сушили на воздухе. Получили 6 г (70%) вещества белого цвета с т. пл. 315°C (разл.). Спектр ИМР, δ , м.д.: 5.88 д (2H, CH_2), 6.86-8.55 м (24H, аромат. протоны). Найдено % Cl 7.29, 7.41.
 $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{ClP}$. Вычислено % Cl 7.25.

9-Метилфенантрен (52)

При нагревании растворяли 4.9 г (0.01 моль) фосфониевой соли (51) в 20 мл этанола, и в нагретый раствор соли прибавляли порциями раствор 0.42 г NaOH в 4 мл воды. Смесь кипятили несколько минут и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации 9-метилфенантрена. Осадок отфильтровывали, промыли разбавленным этанолом (3:1). Получили кристаллы белого цвета с т. пл. 92°C , что

соответствует литературным данным [121]. Дополнительное количество вещества можно получить, несколько разбавив спиртовый фильтрат водой (но так, чтобы концентрация спирта оставалась не менее 60%), отфильтровали выкристаллизовавшийся осадок и перекристаллизовывали из этанола. Выход и спектральные данные указаны в табл. 2.3.

(9-Антрилметил)трифениламмониййодид (55)

К 41.2 г (0.2 моль) 9-антраценкарбальдегида прибавляли 12.3 мл муравьиной кислоты и 100 мл диметилформамида. Смесь кипятили в течение 4 часов. Большую часть диметилформамида отгоняли, остаток растворяли в 300 мл метилйодида и оставляли в закрытой колбе при комнатной температуре на 3 дня. Выпавший желтый осадок отфильтровывали. Получили 57 г (75%) аммониевой соли (55), достаточно чистой для дальнейших превращений. При необходимости более тщательной очистки соль (55) перекристаллизовывали из воды, т. пл. около 200 °C (разл.). Спектр ГМР, δ , м.д.: 3.09 с (9H, 3CH₃), 5.69 с (2H, CH₂), 8.92 с (1H, 10-H), 7.51-7.93 м (4H, 2,3,6,7-H), 8.23 д (2H, 1,8-H), 8.73 д (2H, 4,5-H). Найдено % J 33.53, 33.38. C₁₈H₂₀IN. Вычислено % J 33.64.

(9-Антрилметил)трифенилфосфониййодид (56)

Смесь 30 г (0.05 моль) (9-антрилметил)трифениламмониййодида, 30 г трифенилфосфина и 500 мл бутанола кипятили в течение 4 часов. Аммониевая соль в течение 1 часа почти полностью растворяется и начинает выпадать осадок фосфониевой соли (56). Охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промыли эфиром и сушили на воздухе. Фосфониевая соль (56) получается достаточно чистой для дальнейших превращений. При необходимости более тщательной

очистки мелкорастертую соль кипятили с водой (в горячей воде растворяется примесь аммониевой соли), осадок отфильтровывали. Кристаллизовали из диметилформамида, фильтровали, промывали этанолом и эфиром. Получили 39 г (84%) желтого вещества с т. пл. 270°C (разл.). Спектр ПМР, δ , м.д.: 5.79 д (2H, CH_2), 8.31 с (1H, 10-H), 6.81-7.84 м (23H, аромат. протоны). Найдено % J 21.82, 22.37.

$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{JP}$. Вычислено % J 21.86.

9-Метилантрацен (57)

К смеси 29 г (0.05 моль) (9-антрилметил)трифенилфосфониййодида (56) и 125 мл этанола прибавляли раствор 2.1 г (0.052 моль) NaOH в 25 мл воды. Смесь нагревали до кипения. При этом фосфониевая соль (56) постепенно растворяется, расщепляясь щелочью до 9-метилантрацена и оксида трифенилфосфина. После растворения всей соли кипячение продолжали еще 15 минут, причем среда должна оставаться щелочной, иначе в осадок выпадет часть непрореагировавшей соли (56). При охлаждении раствора до комнатной температуры 9-метилантрацен (57) кристаллизуется в виде игольчатых желтых кристаллов. На следующий день их отфильтровали, промыли разбавленным этанолом (4:1), сушили на воздухе.

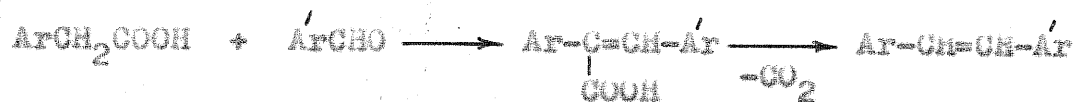
При прибавлении к фильтрату 40-50 мл воды выпадает еще небольшое количество 9-метилантрацена (57). Получено 8.3 г (86%) вещества с т. пл. 80°C , после перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 81°C , что соответствует литературным данным [122]. Выход и спектральные данные в табл. 2.3.

СИНТЕЗ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА

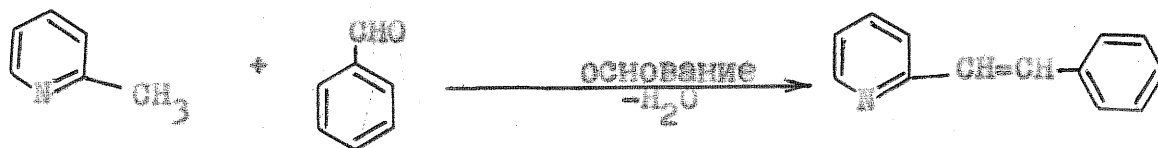
Интерес к диарилэтиленам вызван прежде всего тем, что среди этой группы органических соединений часто встречаются вещества, обладающие фотолуминесцентными свойствами [123], в связи с чем они находят широкое применение, например, для изготовления светящихся в темноте составов, фотографических и копировальных средств.

Диарилэтилены находят применение в химии для синтеза сложных многоядерных соединений методом фотохимической циклизации [124, 125]. Применяются для оптического отбеливания природных и химических волокон, бумаги, среди которых наиболее обширную группу составляют диарилэтилены, в частности, производные стильбена [126, 127]. Наконец, некоторые диарилэтилены, особенно стильбены, содержащие гидроксильные группы, встречаются в природе в некоторых растениях [128, 129]. Из всего выше сказанного ясно, что синтез и исследование новых диарилэтиленов представляет как теоретический, так и практический интерес.

Известно несколько методов синтеза диарилэтиленов. Это конденсация арилуксусных кислот с ароматическими альдегидами с последующим декарбоксилированием образующейся ненасыщенной кислоты [130].



Конденсация соединений, содержащих активированную метильную группу, с альдегидами [130] также приводит к диарилэтиленам:

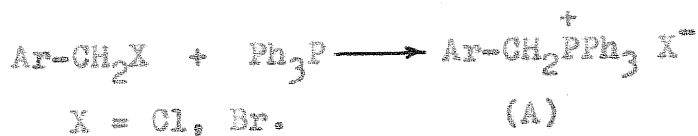


Разработан метод так называемого анильного синтеза - конденсация метиларенов с анилами ароматических альдегидов в ДМФА в присутствии трет-бутилата калия [131]. Существуют и некоторые другие методы. Однако все же для получения диарилэтиленов часто применяется реакция Виттига, преимуществами которой являются обычно мягкие и сравнительно простые условия проведения реакции, точно заданное положение двойной связи при отсутствии всевозможных перегруппировок и обычно высокие выходы продуктов.

3.1. Синтез диарилэтиленов с конденсированными ядрами по реакции Виттига

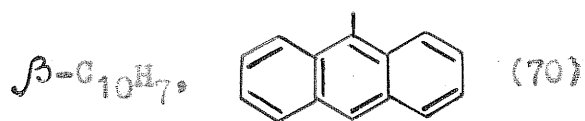
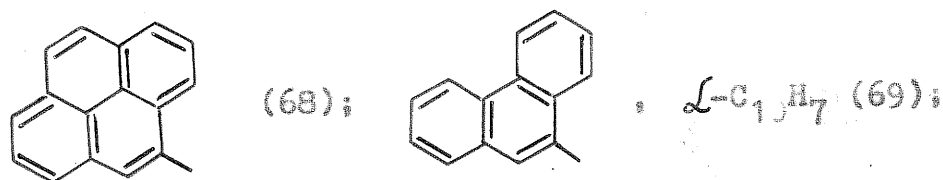
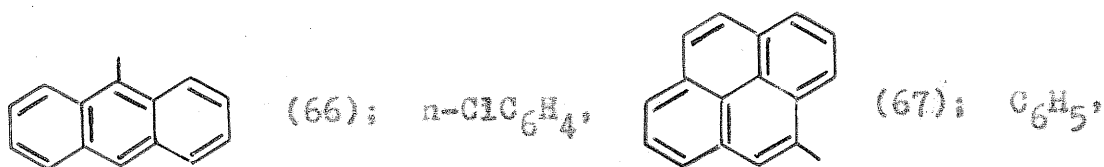
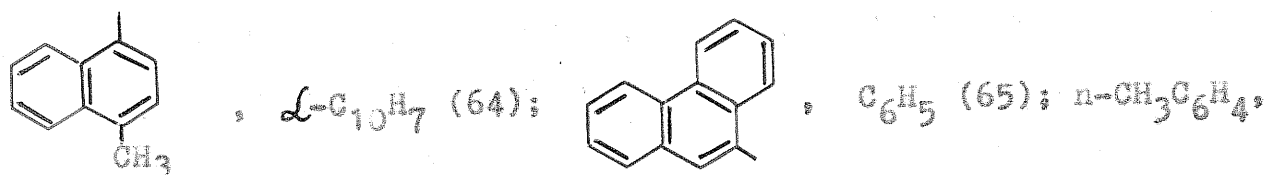
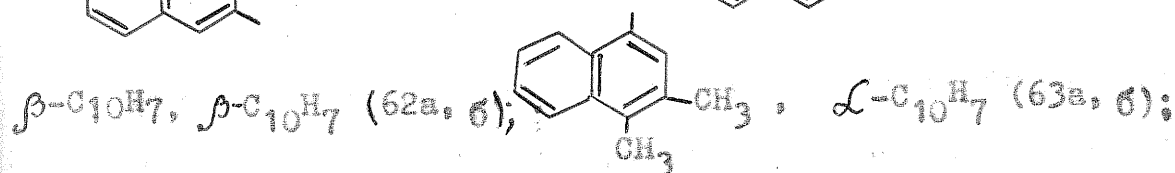
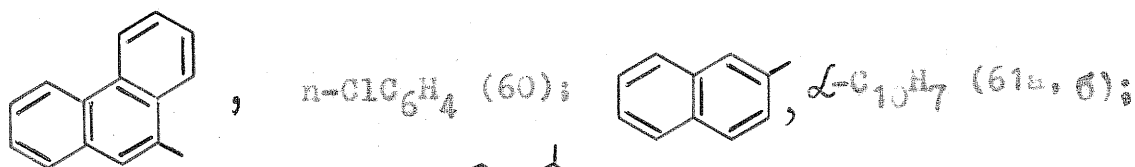
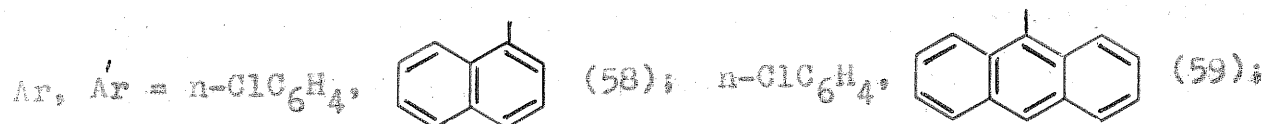
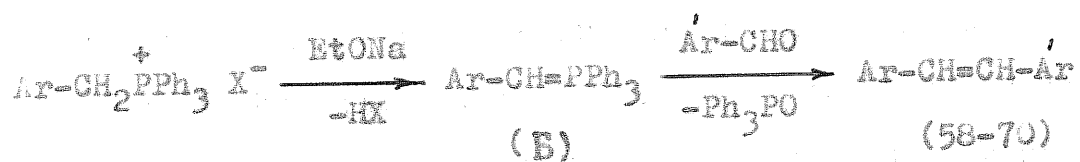
Диарилэтилены с конденсированными ядрами мы получали по реакции Виттига. Синтезирован ряд соединений (58-70), содержащих ядра нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, некоторые из них в литературе не описаны либо получены ранее другими методами. Этот удобный способ синтеза диарилэтиленов был уже использован для получения некоторых производных полициклических углеводородов [132-136].

Ароматические галогенметилпроизводные, необходимые для синтеза фосфониевых солей мы получали хлорметилированием или бромированием соответствующих аренов, например, 2-метилнафталина бромсукцинимидом. Нагреванием галогенметиларенов с трифенилфосфином в толуоле или ксилоле получены бесцветные осадки фосфониевых солей (А).



Арилиденфосфораны (Б), образующиеся из фосфонийгалогенидов (А) при действии оснований, вступают далее в реакцию Виттига с содер-

кашимся в растворе альдегидом.



Диарилэтилены (58-70) (табл. 3.1, 3.2) образуются, как правило, в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров. Эти смеси мы в некоторых случаях разделяли на отдельные изомеры. Например, *Z*- и *E*-диарилэтилены (61a,б-63a,б) хорошо разделяются, так как они заметно отличаются друг от друга растворимостью в некоторых растворителях, например, в этаноле или бензоле. Дополнительно *E*-изомеры можно очистить перекристаллизацией от лучше растворимых *Z*-изомеров. Последние очищаются от примеси *E*-изомеров на колонке с оксидом алюминия с использованием в качестве элюента гексана либо петролейного эфира; *Z*-изомер вымывается первым.

В остальных случаях образующуюся смесь изомерных продуктов реакции Виттига мы превращали в *E*-изомер кипячением в ксилоле со следами йода. Изомеризация является также одним из доказательств строения полученных продуктов, наряду с данными ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектрах синтезированных диарилэтиленов наблюдается полоса поглощения этиленовой группы в области 950-980 см^{-1} для *E*- и 940-945 см^{-1} для *Z*-изомеров, что соответствует литературным данным [132-136].

Исследования методом ПМР с применением двойного резонанса дает возможность решить проблему с выбором правильной структуры химического соединения. Так, при облучении на частоте пика 6.88 м.д. в соединении (66) (рис. 10) дублет при 7.63 м.д. вырождается в синглет, что доказывает спин-спиновое взаимодействие олефиновых протонов группы ($-\text{CH}=\text{CH}-$). Константа спин-спинового взаимодействия в этом соединении составляет 17.1 Гц, что служит доказательством *E*-строения этого вещества.

В литературе [132] описано получение ди(β -нафтил)этилена по реакции Виттига, выделен только *E*-изомер, в то время как мы полу-

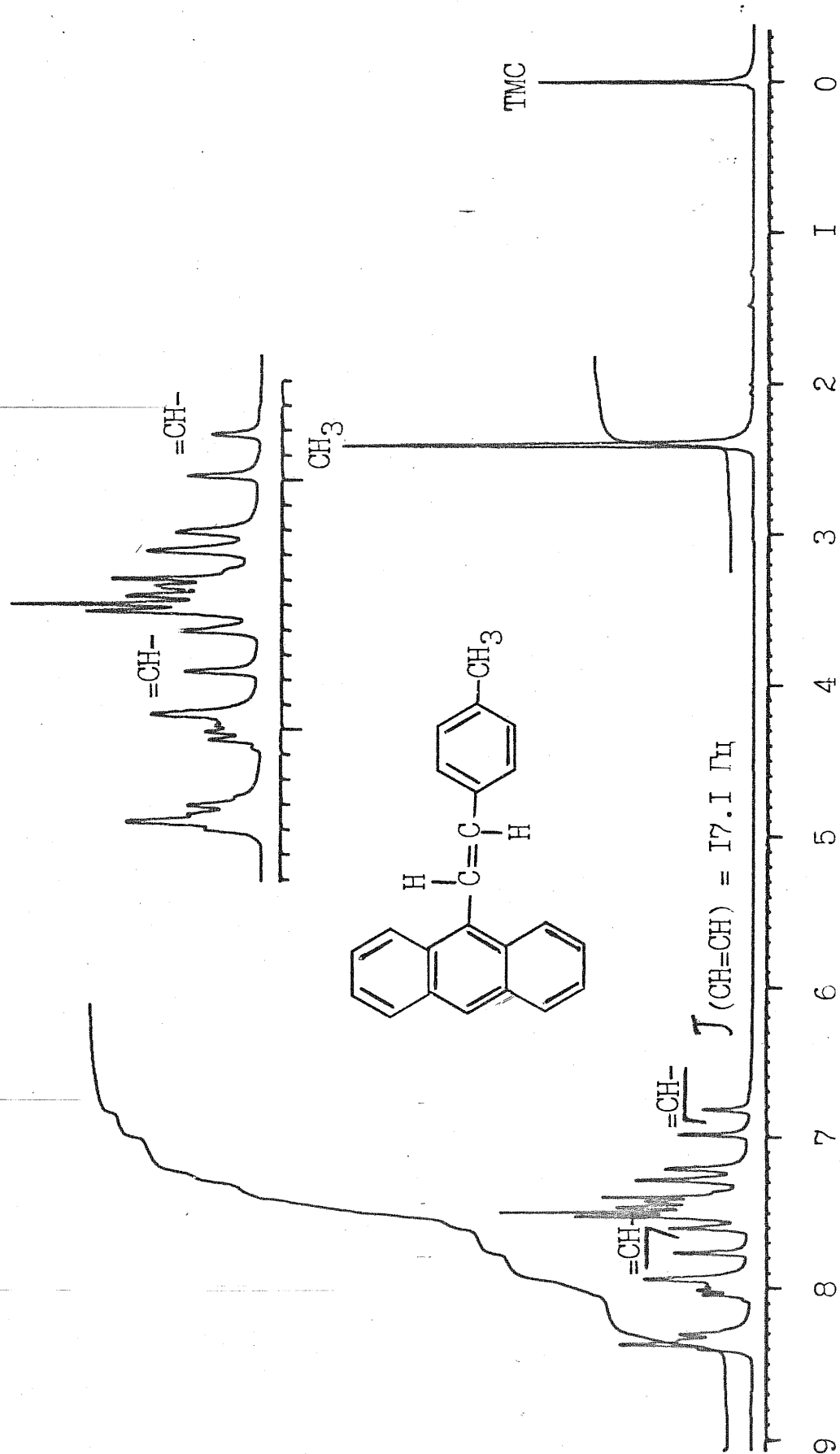


Рис. 10. Спектр ПМР 1-(4-толил)-2-(9-антрил)этена (66) в дейтерохлороформе.

чили Z- и E-изомеры (62a) и (62b) почти в равных количествах.

Ранее было показано [135], что 9-антраценкарбальдегид, вступающий в реакцию Виттига с замещенными бензилтрифенилфосфонийгалогенидами в бензоле с амидом натрия в качестве основания, дает только E-изомеры. Мы проводили реакцию с этим альдегидом в этаноле с использованием этилата натрия, и также получили E-изомеры. Следует отметить, что приведенные в работе [135] данные для температур плавления 9-антриларилэтиленов, по видимому, занижены. Во всяком случае, для веществ (59, 66, 70), синтез которых мы повторили, нами получены гораздо более высокие значения температур плавления.

Как показали исследования, 9-фенантрен- и I-пиренкарбальдегид в отличие от 9-антраценкарбальдегида дают в реакции с арилиденфосфоранами смеси изомеров, хотя и в этих случаях E-изомер часто заметно преобладает. Нафтальдегиды, как это видно из примеров (61a, б-63a, б), а также из литературных данных [133] по синтезу ди(α -нафтил)этилена и фенилнафтилэтиленов, приводят к образованию Z- и E-диарилэтиленов в примерно равных количествах, иногда даже с преобладанием Z- изомера.

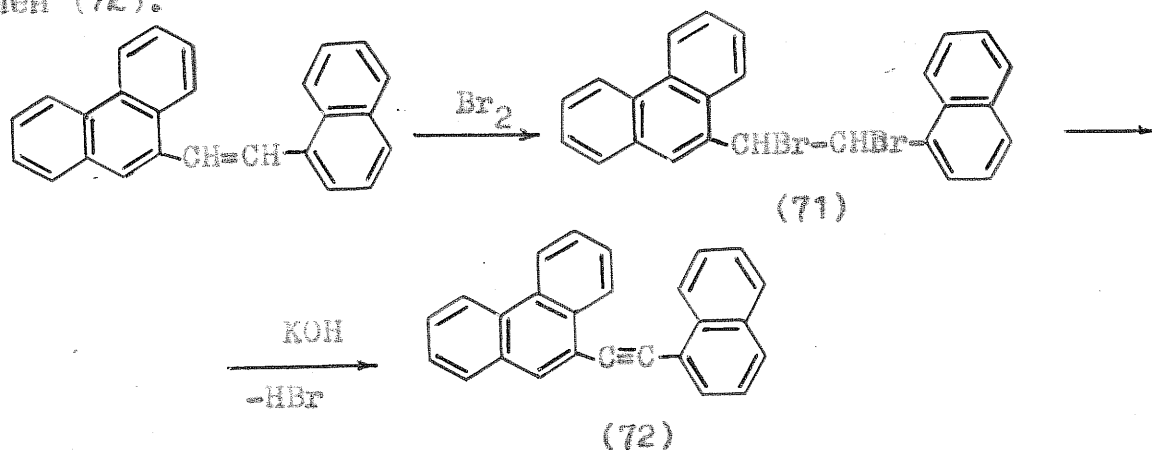
Что касается п-хлорбензилидентрифенилфосфорана, то в его реакциях с I-нафтальдегидом, 9-фенантрен- и I-пиренкарбальдегидами образуются смеси изомерных диарилэтиленов, в которых E-изомер обычно преобладает, в то время как по данным работы [137], тот же фосфоран с рядом замещенных бензальдегидов дает исключительно E-изомеры. Возможно, примеси лучше растворимых Z- изомеров терялись при выделении и очистке перекристаллизацией продукта реакции.

Обращает также на себя внимание тот факт, что E-изомеры динафтилэтиленов, содержащих α -нафтильные радикалы, как I-(α -нафтил)-2-(β -нафтил)этилен (61a) и I-(α -нафтил)-2-(3,4-диметил- α -наф-

тил)этилен (63а) или синтезированный ранее I,2-ди(α -нафтил)этилен [133] - окрашены в желтый цвет, а их Z-изомеры бесцветны. В то же время оба изомерных ди-(β -нафтил)этилена (62а) и (62б) бесцветны. Что касается других диарилэтиленов, то все полученные нами производные пирена и антрацена (E-изомеры) окрашены в желтый цвет с различными оттенками, а 9-фенантрилпроизводные бесцветны.

Полученные соединения (58-70) могут представлять интерес как органические люминофоры и прежде всего E-изомеры. Z-Изомеры обычно не флуоресцируют или обнаруживают слабое свечение. С целью проверки спектрально-люминесцентных характеристик мы исследовали соединения (61а, 62а, 70). Найденные величины интенсивности свечения (405 нм, 381 нм, 482 нм) соответствуют литературным данным [130].

Нами была также осуществлена попытка получить чистый Z-I-(I-нафтил)-2-(9-фенантрил)этилен гидрированием соответствующего диарилацетилена (72) по методике, использованной ранее для гидрирования толана в Z-стильбен в присутствии катализатора Линдлара [138]. Для этого был получен дибромид (71), который при кипячении со спиртовым раствором гидроксида калия образует I-нафтил(9-фенантрил)-ацетилен (72).



Оказалось, что диарилацетилен (72) не вступает в реакцию гидрирования водородом в присутствии катализатора Линдлара, а также при действии LiAlH_4 или NaBH_4 в присутствии BF_3 . По нашему мнению, при-

чиной пассивности к процессу гидрирования соединения (72) является стерическое препятствие его объемистых заместителей.

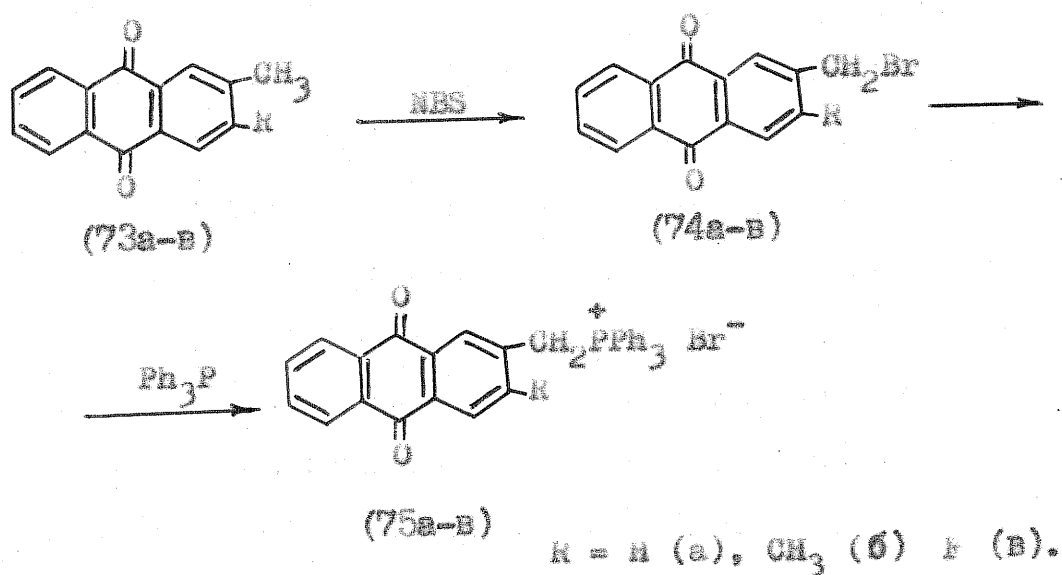
3.2. Получение диарилэтиленов производных антрахинона

Нами был исследован синтез ранее неизвестных илидов фосфора, содержащих цикл антрахинона, позволивший открыть удобный путь к получению неопределенных производных антрахинона, которые не являются легкодоступными веществами, хотя известно, что хиноны могут вступать в реакцию Виттига как карбонильные компоненты [139-142]. Однако в литературе практически нет сведений о фосфорилидах, которые содержали бы в своих молекулах хинонные циклы. В 1977 году появилось сообщение Листвана В.Н. о синтезе одного из таких илидов - 2-антрахинонилметилентрифенилфосфорана [143]. В настоящей работе приводятся подробные сведения о синтезе и свойствах названного и других фосфорилидах и фосфониевых солей, содержащих циклы 9,10-антрахинона, которые могут представлять определенный как теоретический, так и практический интерес. Ведь производные антрахинона имеют широкое применение не только в традиционной области синтетических красителей, но и в более новых областях современной техники как фотохромные, электрофотографические, жидкокристаллические, а также как биологически активные и другие ценные вещества [144].

Необходимые для синтеза фосфониевых солей галогенметилпроизводные антрахинона можно получать бромированием соответствующих метилпроизводных бромсукцинимидом, хотя бромирование бромсахарином идет значительно быстрее [145]. Кипячением метилантрахинонов (73) с бромсукцинимидом в CCl_4 в присутствии пероксида бензоила (20-40ч)

получили бромметилпроизводные (74а-в).

Соединения (74а-в) далее при нагревании с трифенилфосфином в толуоле образуют фосфониевые соли (75а-в), содержащие цикл антрахинона. Соли (75а-в) представляют собой очень слабо окрашенные желтовато-серые кристаллические вещества, умеренно растворимые в полярных растворителях (хлороформ, метиленхлорид, низшие спирты, диметилформамид, диметилсульфоксид). Со многими растворителями они образуют сольваты.



Строение полученных соединений (75а-в) подтверждено данными ИМР- и ИК-спектроскопии (табл. 3.4). В спектрах ИМР метиленовая группа проявляется в виде дублета в характерной области для фосфониевых солей, например, для соединения (75б) при 5.63 м. д. (рис. II).

Характерной особенностью ИК-спектров фосфониевых солей (75а-в) является наличие полосы валентного колебания карбонильной группы (хинона) в области 1676-1680 см⁻¹.

При действии на соли (75а-в) оснований (алкоголяты, металлоорганические соединения, триэтиламин) образуются яркоокрашенные в изум-

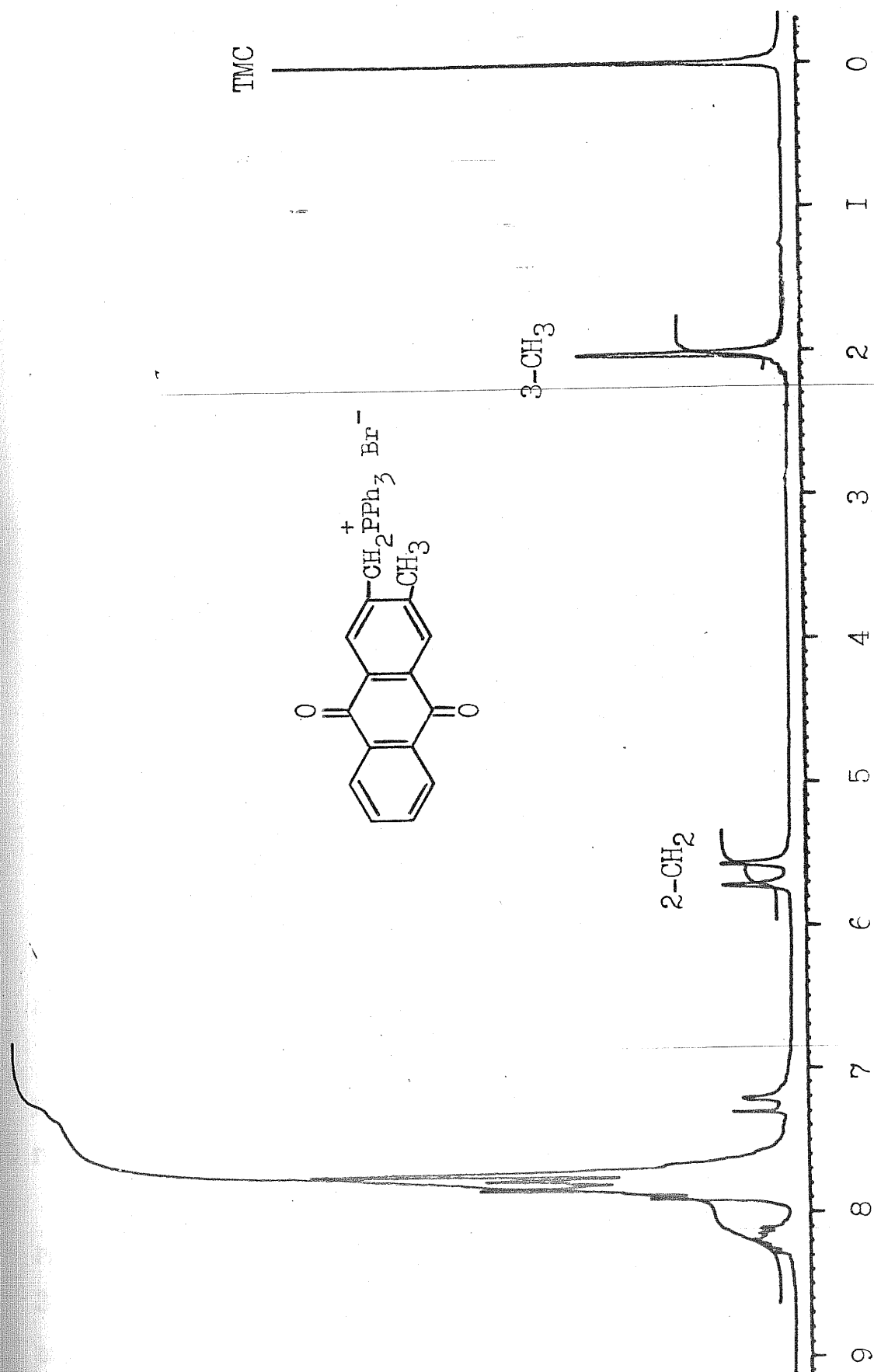


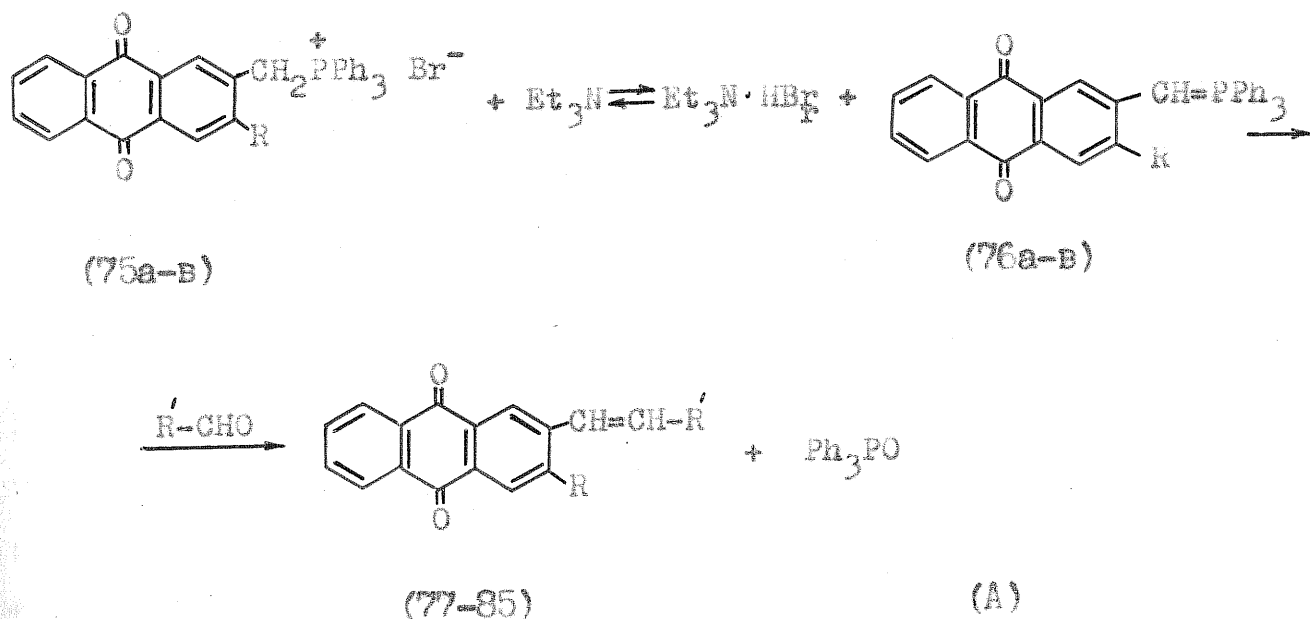
Рис. II. Спектр ПМР (3-метил-2-антрахинониметил) трифенилфосфонийбромид (75°C) в дейтерохлорформе.

рудно-зеленый цвет антрахинониметиленфосфораны (76a-в). Растворы щелочей, NH_3 , Na_2CO_3 также вызывают образование фосфоранов (76a-в), однако в гомогенном спиртово-водном щелочном растворе они быстро (в течение 1 мин.) гидролизуются. Интенсивная окраска илидов (76) определяется сопряжением двойной связи ($\text{P}=\text{C}$) с системой антрахинонного цикла и значительной делокализацией объясняется также некоторая устойчивость фосфорилидов (76a-в). Например, в растворе, полученном встряхиванием в течение нескольких минут соответствующей фосфониевой соли в метиленхлориде или хлороформе с конц. NaOH и отделением органического слоя от щелочи, окраска фосфорилидов (76a-в) исчезает лишь в течение нескольких часов. В аналогичных условиях бензилидентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ существует всего несколько минут. Однако соединения (76a-в) все же не настолько стабильны, чтобы их можно было выделить и хранить в обычных условиях, как это имеет место в случае ацилметиленифосфорилидов типа $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOR}$, содержащих карбонильную группу, непосредственно связанную с илидным углеродом. Таким образом, даже двух групп $\text{C}=\text{O}$ в системе антрахинона, как и одной кетогруппы, отделенной от илидного углерода бензольным кольцом в бензофенониметилендифенилфосфоране $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CORPh}$ [146], недостаточно для полной стабилизации фосфорилидов.

Появление изумрудно-зеленой окраски соответствующих фосфорилидов при действии оснований на фосфониевые соли (75a-в) можно использовать для качественного определения этих солей.

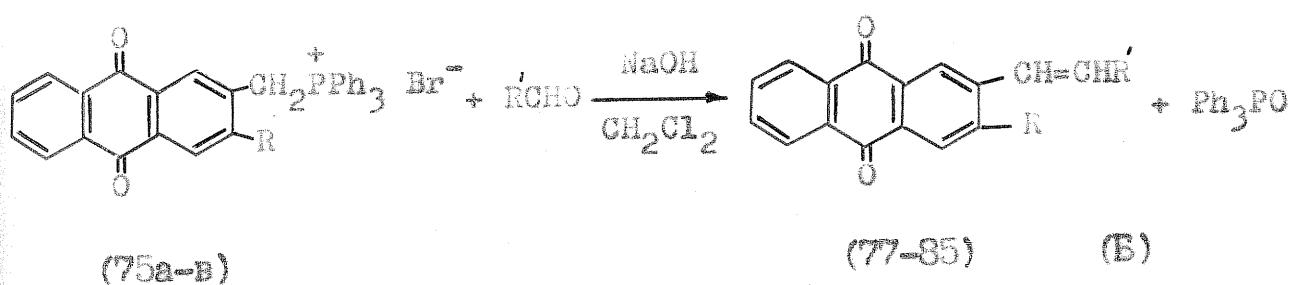
Фосфорилиды (76a-в) реагируют при комнатной температуре с альдегидами, образуя неперелые производные антрахинона (77-85) (табл. 3.5, 3.6). Реакцию Виттига мы проводили двумя способами: в условиях межфазного катализа в системе CH_2Cl_2 - 50%-ный водный раствор

NaOH или же в гомогенном растворе с применением триэтиламина в качестве основания. Известно, что триэтиламин - слабое основание, и его взаимодействие с фосфониевыми солями (75a-в) с образованием илидов (76a-в) и гидробромида триэтиламина обратимо, причем равновесие смещено в сторону фосфониевой соли и триэтиламина. Поэтому реакция Виттига в присутствии этого основания (метод А) достаточно эффективна (идет с удовлетворительной скоростью и выходами) только с альдегидами, содержащие в молекулах сильные электроноакцепторные группы и обладающие повышенной реакционной способностью (п- и м-нитробензальдегид, 2,4-дихлорбензальдегид, 3,5-дихлорсалициловый альдегид, пиридинальдегид, 5-бромфурфурол или им подобные). Реакция по этому методу хорошо осуществляется в диметилсульфоксиде, однако можно использовать и более доступные другие растворители, способные растворять исходные фосфониевые соли (этанол, дихлорметан и др.).



Более общим является способ проведения реакции Виттига в условиях межфазного катализа (метод Б), который можно применять не только к перечисленным выше активным альдегидам, но и к менее реак-

ционнспособным. Однако примененные нами условия межфазного катализа, по—видимому, не вполне подходят для проведения реакции Виттига с низшими алифатическими альдегидами. Вследствие растворимости последних в воде, а возможно и их реакции со щелочью, происходит уменьшение концентрации альдегида в органической фазе. Поэтому при пониженной активности альдегида наряду с реакцией Виттига происходит частичный гидролиз фосфорилидов (76а-в) с образованием соответствующего метилантрахинона, который загрязняет основную продукт. Примеры проведения реакции Виттига в двухфазных системах уже известны в литературе [47].



Непределенные производные (77-85) (табл. 3.5) получают в виде смеси Z- и E-изомеров с преобладанием последнего. Менее растворимые E-изомеры, обладающие более высокими температурами плавления, можно выделять из этих смесей рядом последовательных кристаллизаций. Выделенные из маточных растворов остатки, обогащенные Z-изомерами, при кипячении в ксилоле с каталитическим количеством йода изомеризуются в более высокоплавкие E-изомеры. В большинстве случаев смесь изомеров без разделения мы превращали в чистый E-изомер кипячением в течение нескольких часов в ксилоле со следами йода. В случае чувствительных к йоду или к нагреванию веществ (80, 82, 84), кристаллизацией выделяли только образующиеся в результате реакции E-изомеры без изомеризации. Подтверждением E-конфигурации непределенных соединений считается наличие полос деформацион-

ного колебания около 965 см^{-1} в их ИК спектрах. Все арилантрахинонилаты (77-85) содержат полосы средней или сильной интенсивности в области $960-980\text{ см}^{-1}$. Однако следует, по-видимому, с определенной осторожностью подходить к интерпретации этих полос, так как и некоторые соединения, не являющиеся производными этилена, обнаруживают поглощение в этой области. Это относится и к таким производным антрахинона, как, например, 2-метилантрахинон (73а), 2-фтор-3-метилантрахинон (73в), фосфониевая соль (75в), хотя их поглощение в этой области, как правило, более слабое по сравнению с соединениями, содержащими Е-группировки $-\text{CH}=\text{CH}-$. В ИК спектрах всех синтезированных нами веществ (77-85) содержатся также характерные полосы карбонильного поглощения хинонов в области $1670-1685\text{ см}^{-1}$, мало зависящие от заместителей. Смещение полосы валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ в спектре продукта (80), полученного из 3,5-дихлорсалицилового альдегида, и ее значительное уширение ($3420-3370\text{ см}^{-1}$) свидетельствует об участии этой группы в образовании водородной связи. Причем это, по-видимому, внутримолекулярная связь с находящимся в орто-положении атомом хлора, так как в спектре не наблюдается расщепления полосы карбонильного поглощения хинона, что должно бы иметь место, если бы одна группа $\text{C}=\text{O}$ принимала участие в образовании водородной связи [144].

Спектры ИМР соединений, взятых для исследования (табл. 3.6), трудно поддаются интерпретации сигналов группы $(-\text{CH}=\text{CH}-)$, так как она попадает в область поглощения ароматических протонов. Однако отношение интегральных интенсивностей показывает наличие протонов группы $(-\text{CH}=\text{CH}-)$. Отсутствие сигнала метиленовой группы и данные элементного анализа являются доказательством образования соединений (77-85).

3.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ИМР записывали на спектрометре WP-100 (BROOKER). В качестве растворителей использовали дейтерохлороформ, а для соединений (77-85) дейтеродиметилсульфоксид. Химсдвиги приведены относительно тетраметилсилана (внутренний стандарт 0 м.д.). ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках KBr.

Получение диарилэтиленов (58-70)

Растворяли 0.01 моль фосфониевой соли (A) и альдегида в 50 мл абсолютного этанола (для реакций со слабо растворимыми 9-антрацен- и I-пиренкарбальдегидами брали по 100 мл этанола). Если в таких количествах этанола соль (A) или альдегид полностью не растворялись, то смесь слегка подогревали до растворения и быстро охлаждали до комнатной температуры. К полученному раствору приливали раствор этилата натрия, приготовленный из 0.23 г натрия и 5 мл этанола. При этом появляется красная или желтая окраска от образующихся фосфорилидов (B), которая быстро исчезает вследствие реакции их с альдегидами. Обычно через несколько минут начинают выкристаллизовываться осадки, состоящие преимущественно из E-изомеров диарилэтиленов (58-70), содержащих иногда незначительное количество примесей Z- изомеров, а в других случаях выпадает смесь изомеров. Осадки отделяли, а после разбавления фильтрата 20-30 мл воды получали обычно дополнительное количество Z- изомера с большей или меньшей примесью E-изомера. Выходы, константы, спектральные и аналитические данные диарилэтиленов см. в табл. 3.1, 3.2, 3.3.

I-(4-Хлорфенил)-2-(I-нафтил)этен (58)

Получали из п-хлорбензилтрифенилфосфонийбромида и I-нафталальдеги-

да. После прибавления этилата натрия раствор разбавляли 45 мл воды, осадок (главным образом маслообразный, смесь Z- и E-изомера) отделяли, сушили и изомеризовали кипячением в ксилоле со следами йода в течение 4 часов. Ксилол упарили, остаток кристаллизовали из гептана, потом из небольшого количества этанола. Получили мелкие игольчатые кристаллы E-изомера (58) светло-желтого цвета.

I-(4-Хлорфенил)-2-(9-антрил)этен (59)

Получали из п-хлорбензилтрифенилфосфонийбромида и 9-антраценкарбальдегида. После приливания этилата натрия кристаллизуется чистый E-изомер.

I-(4-Хлорфенил)-2-(9-фенантрил)этен (60)

После приливания этилата натрия к раствору 9-фенантрилметилтрифенилфосфонийхлорида и п-хлорбензальдегида кристаллизуется E-изомер с примесью Z-изомера. Разбавили этанол водой, получили дополнительное количество осадка с большим содержанием Z-изомера. Высушенные осадки кипятили в ксилоле с кристалликом йода 4 часа. Большую часть ксилола отогнали. После охлаждения выкристаллизовался E-изомер (60) (из гексана выпадает в виде бесцветных игольчатых кристаллов).

I-(I-Нафтил)-2-(2-нафтил)этен (6Ia) и (6Iб)

После прибавления этилата натрия к раствору 2-нафтилметилтрифенилфосфонийбромида и I-нафталальдегида кристаллизуется смесь изомеров (6Ia) и (6Iб). Смесь нагревали в течение нескольких минут с маточным раствором. При этом Z-изомер (6Iб) переходит в раствор, а основная масса E-изомера (6Ia) остается нерастворенной. Осадок отфильтровали от горячего раствора и перекристаллизовали из ксилола

(вещество лимонного цвета).

При охлаждении спиртового фильтрата кристаллизуется Z-изомер (6I6) (дополнительное количество его можно получить, несколько разбавив этанол водой). Полученный препарат (6I6) все еще окрашен в желтый цвет от примеси E-изомера (6Ia). Для окончательной очистки осадок растворяли в минимальном количестве бензола и пропускали через колонку с оксидом алюминия, используя в качестве элюента гексан. Получили Z-изомер (6I6) в виде бесцветных кристаллов (из гексана). Под конец из колонки хлороформом вымывали небольшое количество E-изомера (6Ia).

I,2-Ди(2-нафтил)этенy (62a) и (626)

Соль и альдегид растворяли в 20 мл безводного диметилформамида при подогревании, раствор быстро охлаждали до комнатной температуры и прибавляли этилат натрия. Постепенно образуется бесцветный осадок E-изомера (62a), его отфильтровали, промыли небольшим количеством этанола и кристаллизовали из бензола.

К диметилформамидно-спиртовому раствору прибавляли 15 мл воды. Выпадает бесцветный осадок Z-изомера (626). Его очищали на колонке с оксидом алюминия, гексан отгоняли и кристаллизовали из этанола.

I-(I-Нафтил)-2-(3,4-диметил-I-нафтил)этенy (63a) и (636)

В 40 мл безводного этанола растворяли фосфониевую соль и I-нафтольный альдегид. Через 30 мин после прибавления этилата натрия добавляли порциями 5 мл воды. Выкристаллизовывается осадок E-изомера (63a) с примесью Z-изомера. Осадок отделяли, промывали этанолом, сушили и для превращения примеси Z-изомера в E-изомер кипятили в ксилоле со следами йода. Ксилол отгоняли, остаток кристал-

лизовали из гептана. Получили желтые кристаллы Е-изомера (63а).

Для выделения Z-изомера (63б) к спиртовому фильтрату прибавляли еще 15 мл воды. Выделившуюся смесь масла и кристаллов, состоящую преимущественно из Z-изомера, отделяли, сушили и хроматографировали на колонке с оксидом алюминия, используя в качестве элюента петролейный эфир или гексан. Z-Изомер вымывается первым (иногда для вымывания в гексан приходится добавлять до 5% хлороформа). Растворитель упаривали, остаток кристаллизовали из гексана. Получили Z-изомер в виде снежно-белых кристаллов. При кипячении в ксилоле в течение нескольких часов со следами йода Z-изомер (63б) превращался в Е-изомер (63а).

I-(I-Нафтил-2-(4-метил-I-нафтил)этен (64)

Получали аналогично. Через 20 мин. после прибавления этилата натрия добавляли 20 мл воды. Выпавшую смесь желтых кристаллов и масла (Z- и Е-изомеры) отделяли, сушили и превращали в Е-изомер (64) путем кипячения в ксилоле со следами йода. Ксилол отгоняли, остаток кристаллизовали из гептана. Получили желтое вещество.

I-(Фенил)-2-(9-фенантрил)этен (65)

Получали из 9-фенантрилметилтрифенилфосфонийхлорида и бензальдегида. Выпавшую бесцветную смесь изомеров (дополнительное количество получали после разбавления этанола водой) несколько часов кипятили в ксилоле со следами йода. Кристаллизовали из гексана.

I-(4-Толил)-2-(9-антрил)этен (66)

Получали из п-толилметилтрифенилфосфонийбромиды и 9-антрацен-карбальдегида. Выпавший желтый Е-изомер кристаллизовали из гептана.

I-(4-Хлорфенил)-2-(I-пиренил)этен (67)

Из спиртового раствора п-хлорбензилтрифенилфосфонийбромида и пиренкарбальдегида с этилатом натрия кристаллизуется чистый E-изомер ярко-желтого цвета. После разбавления фильтрата водой выпадает смесь изомеров, которая изомеризуется в кипящем ксилоле с йодом в течение 30 мин. Выпавший после охлаждения осадок кристаллизовали из тетрахлорметана.

I-(Фенил)-2-(I-пиренил)этен (68)

Из этанола практически моментально выпадает чистый E-изомер желтого цвета, а после разбавления водой выделяется еще дополнительное количество смеси Z- и E-изомеров, которую изомеризовали в течение 1 часа и кристаллизовали из гептана.

I-(I-Нафтил)-2-(9-фенантрил)этен (69)

Из спиртового раствора выпадает бесцветный E-изомер, а водой осаждается некоторое количество смеси Z- и E-изомеров, которую изомеризовали в течение 1 часа и кристаллизовали из бензола.

I-(2-Нафтил)-2-(9-антрил)этен (70)

Из этанола моментально кристаллизуется желтый осадок E-изомера (70), а после разбавления водой - небольшое количество смеси изомеров.

Бромирование I-(I-нафтил)-2-(9-фенантрил)этена (71)

Растворили диарилэтен (69) в уксусной кислоте и прибавляли эквивалентное количество брома. Оставляли смесь в темном месте на 3 дня. Выпавший осадок (71) фильтровали, промывали эфиром. Выход 68%, т. пл. 182-183°C. Найдено %: С 63.39, 64.22; Н 3.93, 4.07.

$C_{26}H_{18}Br_2$. Вычислено %: С 63.70, Н 3.70.

I-Нафтил(9-фенантрил)ацетилен (72)

Растворили 1 г КОН в 15 мл метанола, прибавляли 20 мл бензола, смесь нагревали до кипения с обратным холодильником и через холодильник прибавляли порциями 2.3 г дибромид (71). Кипятили 2 часа. После охлаждения осадок бромида калия отфильтровывали, фильтрат упарили. Маслообразный остаток кристаллизовали из смеси бензола с гексаном. Получили бесцветные кристаллы соединения (72) с т. пл. 118-119°C. Найдено %: С 94.86, 95.47; Н 5.19, 5.25. $C_{26}H_{16}$. Вычислено %: С 95.09, Н 4.91.

(2-Антрахинонилметил)трифенилфосфонийбромид (75a)

Смесь 6 г (0.02 моль) 2-бромметилантрахинона (74a) и 5.5 г (0.021 моль) трифенилфосфина нагревали без доступа влаги воздуха в 100 мл безводного толуола. При нагревании исходные вещества растворились и постепенно начал выпадать осадок фосфониевой соли (75a). Кипятили в течение 3 часов, осадок соли отфильтровывали и промывали нагретым толуолом. Полученное желтоватое вещество - достаточно чистое, при необходимости его можно переосадить из хлороформа эфиром. Выход 87%, т. пл. 320°C (разл.). Найдено %: С 69.50, 69.81; Н 4.34, 4.46; Р 5.88, 5.64; Br 13.94, 13.90. $C_{33}H_{24}BrO_2P$. Вычислено %: С 70.35, Н 4.29, Р 5.50, Br 14.18. Спектральные данные в табл. 3.4.

(3-Метил-2-антрахинонилметил)трифенилфосфонийбромид (75b)

Получали аналогично из 9.5 г (0.03 моль) и 8.3 г (0.032 моль) трифенилфосфина в 150 мл толуола. Выход 100%, т. пл. 270°C (разл.). Найдено % Br 13.86, 13.86. $C_{34}H_{26}BrO_2P$. Вычислено % Br 13.84.

Спектральные данные в табл. 3.4.

(3-Фтор-2-антрахинонилметил)трифенилфосфонийбромид (75в)

Получали аналогично из 4.8 г (0.015 моль) 3-фтор-2-бромметил-антрахинона (75в) и 4.5 г (0.018 моль) трифенилфосфина с выходом 82%, т. пл. 268 С. При перекристаллизации из воды образуется кристаллогидрат, который плавится с разложением около 170°С. Найдено % Br 13.74. $C_{33}H_{23}BrFO_2$ р. Вычислено % Br 13.73. Спектральные данные в табл. 3.4.

Качественная реакция на фосфониевые соли (75а-в)

При добавлении к раствору фосфониевой соли (75а-в) капли щелочи появляется изумрудно-зеленая окраска. В растворимых в воде жидкостях (этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид) при достаточном количестве воды окраска исчезает в течение 1-2 мин. Опыт лучше проводить в несмешивающихся с водой растворителях. Берут в пробирку 1-2 капли испытуемого раствора, прибавляют 0.5-1 мл хлороформа, несколько капель водной щелочи, и смесь взбалтывают. Органический слой окрашивается в зеленый цвет, и в такой гетерогенной среде окраска сохраняется в течение 3-5 часов. Окрашивание наблюдается также при прибавлении вместо щелочи раствора карбоната натрия, аммиака или триэтиламина.

Капельный вариант пробы на фосфониевые соли (75а-в)

На бумагу наносят каплю испытуемого раствора и потом каплю щелочи. Появление зеленой окраски свидетельствует о наличии фосфониевой соли (75а-в) в испытуемом растворе.

Реакция Виттига в присутствии триэтиламина (метод А)

Растворяли при подогревании 3 ммоль фосфониевой соли (75а-в) и

3,5 ммоль альдегида в 50 мл этанола. После растворения всей фосфониевой соли (75a-в) быстро охлаждали смесь до комнатной температуры и, пока не начала выпадать в осадок исходная фосфониевая соль, приливали 6 ммоль триэтиламина. Раствор окрашивается в зеленый цвет от фосфорилида (76a-в), окраска постепенно исчезает вследствие его взаимодействия с альдегидом, и постепенно осаждается образующийся продукт. Наиболее активные альдегиды реагируют за несколько минут, другие - в течение 1 часа и больше. Смесь оставляли на несколько часов для завершения реакции и кристаллизации продукта. Исчезновение зеленой окраски в реакционной колбе еще не значит, что реакция окончена. Ее конец определяли капельной пробой со щелочью на отсутствие фосфониевой соли. Выпавший продукт отфильтровали, промывали этанолом и водой. Это может быть почти чистый E-изомер (что видно по температуре плавления), либо смесь изомеров. В некоторых случаях дополнительное количество продукта получали незначительным разбавлением фильтрата водой (в нем уже больше примеси Z-изомера). Смесь изомеров обычно превращали в E-изомер кипячением в ксилоле со следами йода в течение 3 часов. Выделившиеся после охлаждения ксилола осадки 3-R-2-(2-арилэтенил)-антрахинонов отделяли. Дополнительные количества веществ осаждали из фильтрата добавлением петролейного эфира или гексана. В случае чувствительных к йоду или к нагреванию веществ (79, 82, 84) кристаллизацией выделяли только образующиеся в результате реакции E-изомеры без изомеризации. По этому методу получены желтые I-(3-нитрофенил)-2-(2-антрахинонил)этен (78), I-(2,4-дихлорфенил)-2-(2-антрахинонил)этен (79), I-(3-пиридил)-2-(2-антрахинонил)этен (81); вишневые I-(2-гидрокси-3,5-дихлорфенил)-2-(2-антрахинонил)этен (80), I-(5-бромфурил-2)-2-(2-антрахинонил)этен

(82) (кристаллизовали из тетрахлорметана); оранжевый I-(5-бромфурил-2)-2-(3-метил-2-антрахинонил)этен (84) (из бензола). Выход, константы, спектральные и аналитические данные в табл. 3.5, 3.6.

Реакция фосфониевых солей (75a-в) с альдегидами в условиях межфазного катализа (метод Б)

Растворяли в колбе 5 ммоль фосфониевой соли (75a-в) в 30 мл хлористого метилена или хлороформа (полностью фосфониевая соль растворяется в ходе реакции), а в капельной воронке 6 ммоль альдегида в 5 мл того же растворителя. Несколько капель раствора альдегида прибавляли к фосфониевой соли (75a-в). Далее в колбу приливали 10 мл 50%-ного раствора NaOH, включали мешалку и при сильном перемешивании добавляли остальное количество альдегида в течение 20 мин. и оставляли при комнатной температуре на 20-40 мин. до исчезновения зеленой окраски фосфорилида (76a-в), иногда для этого необходимо было добавить еще небольшое количество альдегида. По окончании реакции разбавляли смесь водой и перемешивали. При этом водный слой всплывает наверх, достигается лучшее разделение. Органический слой отделяли (если в нем содержится осадок, частично выпавшего E-изомера, то его отфильтровывали). Оставшееся после удаления растворителя вещество промывали водой от следов щелочи, потом этанолом (отмывается оксид трифенилфосфина). Остаток после высушивания превращали в чистый E-изомер, как описано в методе А. Таким путем получены желтые кристаллы I-фенил-2-(2-антрахинонил)этена (77), I-(4-фторфенил)-2-(3-фтор-2-антрахинонил)этена (85) и оранжевый I-(4-метоксифенил)-2-(3-метил-2-антрахинонил)этен (83). Аналогично можно получить продукты реакции и с более активными альдегидами. Выход, константы, спектральные и аналитические данные в табл. 3.5, 3.6.

Г л а в а IV

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРИЛДОВ С АЦИЛИРУЮЩИМИ СРЕДСТВАМИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Ацильные группы, содержащиеся при илидном углероде алкилиденфосфорана, как и другие электроноакцепторные заместители, повышают стабильность этих соединений и в общем снижают их реакционную способность. Тем не менее ацилированные фосфорилиды сохраняют способность подвергаться разнообразным превращениям, приводящим к образованию соединений других классов, и поэтому могут быть использованы как промежуточные продукты для синтеза таких соединений. Так, гидролиз или восстановление ацилфосфоранов приводит к получению кетонов [147], карбоновых кислот и кетокислот [148, 149], а при термоллизе их образуются ацетиленовые производные [149-155]; в том числе эфиры [149-151] и нитрилы [150] ацетиленкарбоновых кислот. Окисление илидов этого типа дает дикетоны [156, 157]. Путем ацилирования алкоксикарбонилметилденфосфоранов и последующего расщепления в присутствии кислот образующихся продуктов могут быть получены незамещенные 2-оксоалкилиденфосфораны [158, 159], в том числе содержащие хиральные центры и используемые в синтезе простагландинов [159]. Показана также возможность их применения для получения замещенных пиранов [160].

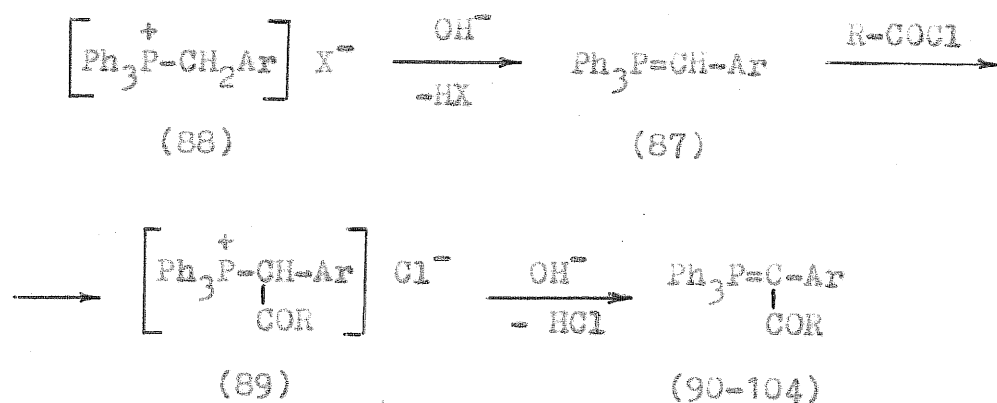
Ввиду чувствительности фосфорилидов типа $Rn_3P=CHR$ (86), где R - алкил или арил, к кислороду воздуха и особенно к влаге, условия проведения реакций этих соединений, в том числе реакций ацилирования [147, 148, 153, 155] весьма сложны. Требуется совершенно безводные растворители, инертная атмосфера, а для образования илидов (86) из соответствующих фосфониевых солей - основания типа фе-ниллития, бутиллития, амида натрия и т.п.

В последнее время в препаративной органической химии нашел широкое применение метод проведения реакций в условиях межфазного катализа [44-47]. Такой метод намного упрощает методику проведения многих сложных синтезов. В настоящей работе подробно исследованы условия проведения реакций ацилирования илидов фосфора хлорангидридами кислот в условиях межфазного катализа в системе CH_2Cl_2 - 50%-ный NaOH, разработан метод получения сложных эфиров енолов.

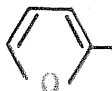
4.1. Синтез арил(ацил)метилентрифенилфосфорилидов

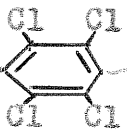
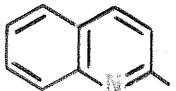
Оказалось, что в условиях межфазного катализа легко ацилируются прежде всего арилметилентрифенилфосфорилиды (87), называемые иногда полустабильными или "умеренными" илидами, хотя они все еще очень чувствительны к влаге и в содержащих воду растворителях гидролизуются, как правило, в течение нескольких минут, иногда даже секунд. Однако эти илиды более стабильны по сравнению с алкилиденфосфорилидами (86, R - алкил). Фосфорилиды (87) бензилиденового типа обладают обычно окраской от желтой до темнокрасной, хотя при наличии определенных группировок могут быть и другого цвета (например, изумрудно-зеленые антрахинонилметиленфосфорилиды (77-85)). Они образуются в органической фазе при перемешивании растворов фосфонийгалогенидов бензильного типа (88) в метиленхлориде с 50%-ной щелочью под действием ионов OH^- , переносимых в органическую фазу самим фосфоний-катионом. Поэтому применять специальный катализатор фазового переноса нет необходимости. Если к этому раствору сразу же прибавлять хлорангидрид кислоты, то происходит реакция ацилирования.


Образующиеся при этом ацилированные илиды фосфора (90-104) (см. табл. 4.1, 4.2) - кристаллические вещества, обладающие окраской

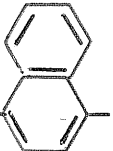



X = Cl, Br (88); Ar = 2,4-Cl₂C₆H₃, R = 3-O₂NC₆H₄ (90); 4-O₂NC₆H₄,


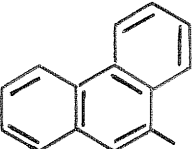
3-O₂NC₆H₄ (91); Ph, Ph (92); 4-CH₃OOCC₆H₄,  (93);

1-C₁₀H₇, C₂H₅O (94); CH₃-, 3-O₂NC₆H₄ (95); ,

 (96); 4-CH₃OOCC₆H₄, Ph (97); 1-C₁₀H₇, Ph (98);

, 4-ClC₆H₄ (99); 4-PhC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄ (100);

4-PhCOC₆H₄, Ph (101); CH₃-, 3-O₂NC₆H₄ (102);

CH₃-, Ph (103); , 4-O₂NC₆H₄ (104).

от светло-желтой до темно-оранжевой (соединения 92, 97, 99 бесцветны). Полоса поглощения карбонильной группы, связанной с илидным углеродом, в их ИК спектрах смещена в область 1500-1600 см⁻¹, что

уже неоднократно отмечалось в литературе [147-160] для соединений такого типа и обнаруживается при 1505-1515 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ в $\text{P}^{\oplus}-\text{C}=\text{C}^{\ominus}-\text{O}$). Частоты поглощения других функциональных групп, связанных с ароматическими радикалами, находятся в своих обычных областях спектра.

Оба класса соединений, вступающих в реакцию ацилирования, - илиды фосфора (87) и ацилгалогениды - чувствительны к влаге и тем более к щелочи. Поэтому основная реакция сопровождается побочными процессами гидролиза арилиденфосфорилидов (образующих при этом метиларены) и хлорангидридов. Все же при применении концентрированного раствора щелочи, действующего на органические растворители в некоторой степени как осушающее средство [44], содержание влаги в органической фазе незначительно, и находящиеся в этой фазе илиды фосфора (87) и хлорангидриды в основном реагируют между собой. Однако реагенты должны быть достаточно активными, прежде всего это относится к ацилгалогенидам.

4.2. Ацилирующие средства

Бензоилхлорид и близкие к нему по реакционной способности либо более активные ароматические хлорангидриды легко ацилируют в этих условиях фосфорилиды (87) и дают продукты с удовлетворительными или хорошими выходами. Хлорангидриды с пониженной реакционной способностью не дают в этих условиях ацилированных фосфорилидов. Это относится, в частности, к о-бромбензоилхлориду из-за пространственных затруднений, оказываемых атомом брома в о-положении. При уменьшении скорости реакции хлорангидрида с илидом фосфора в большей степени идет конкурирующая реакция последнего. Одновременно образующиеся в небольшом количестве ацилированные илиды фосфора вследствие наличия избытка хлорангидрида подвергаются

ся повторному ацилированию.

Хлорангидриды алифатических кислот в описанных условиях межфазного катализа также не дают ацилированных фосфорилидов либо образуют их с незначительными выходами. Возможно, в некоторой степени это связано с большей растворимостью этих хлорангидридов в водной среде. Другой причиной может быть то, что соединения типа RCON_2COCl , содержащие в \angle -положении Н-атомы, при действии оснований могут отщеплять хлороводород с образованием кетенов. Возможны также процессы повторного ацилирования. Однако хлормуравьиный эфир $\text{ClCOOOC}_2\text{H}_5$, по своей природе относящийся к хлорангидридам, но уступающий им по реакционной способности, реагирует с арилиденфосфорилидами, особенно более стабильными из них, с образованием ацилированных продуктов (94), хотя и с более низкими выходами.

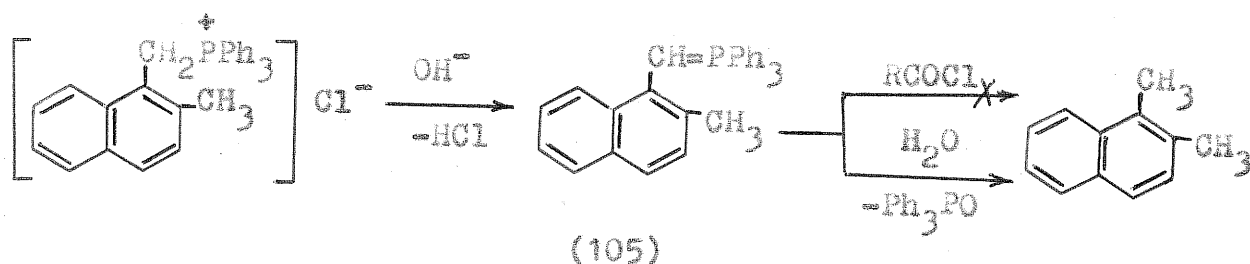
Ангидриды карбоновых кислот, являющиеся менее активными ацилирующими агентами по сравнению с хлорангидридами и более пространственно затрудненными, не ацилируют фосфорилиды (87) в условиях межфазного катализа. Естественно, что не могут быть использованы еще менее активные, чем ангидриды, ацилирующие средства.

4.3. Природа фосфониевой соли и фосфорилида

Как уже отмечалось, в описываемых условиях межфазного катализа можно успешно ацилировать "умеренные" илиды фосфора - арилметилентрифенилфосфорилиды (87), образующиеся из (арилметил)трифенилфосфонийгалогенидов (88). Выходы повышаются при увеличении стабильности илидов (87), чему благоприятствуют электроноакцепторные заместители в арилиденовой части молекулы илида фосфора (87).

Стерические факторы в молекулах илидов фосфора также затрудняют реакцию ацилирования. Примером может служить фосфорилид (105),

илидный углерод которого связан с нафталиновым циклом в положении 1. В некоторой степени второе бензольное кольцо с одной стороны и метильная группа в положении 2 затрудняют доступ хлорангидрида к этому углероду. Поэтому реакция идет с малыми по размерам молекулами H_2O (или анионами OH^-), действие которых к тому же направлено не на илидный углерод, а на более удаленный атом фосфора, и гидролиз фосфорана становится преобладающим процессом.



Если же группа CH_3 отсутствует, как в фосфоре (87, $Ar = I$ -нафтил) или она удалена от илидного углерода (87, $Ar = 4$ -метил- I -нафтил), то продукты ацилирования (93, 99) образуются с хорошими выходами. Более слабое влияние оказывают атомы хлора, находящиеся в одном ($Ar = 2,4-Cl_2C_6H_3$) или даже обоих орто-положениях бензильденновой ($Ar = 2,3,5,6$ -тетрахлор-4-метилфенил) части молекулы (синтез соединений 90, 95).

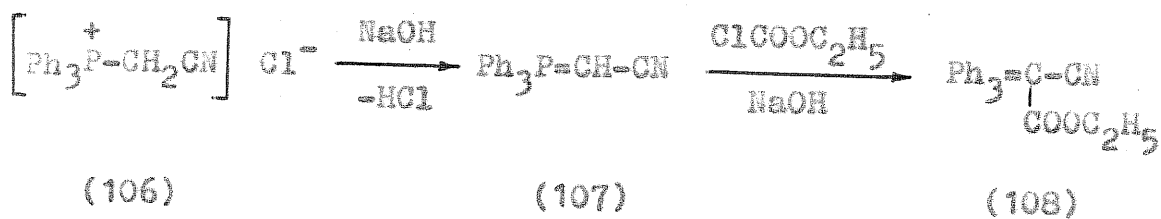
Не получены чистые продукты ацилирования с (9-антрилметил)трифенилфосфониййодидом. Здесь оказываются и пространственные факторы и большая основность (а значит, более трудное образование) соответствующего илида вследствие пониженной ароматичности среднего цикла молекулы антрацена.

Ацилирование бензофенонилметилентрифенилфосфорана (87, $Ar = 4-PhCOOC_6H_4$) идет нормальным образом по илидному углероду. Не наблюдается переноса реакционного центра на карбонильный кислород, как это имеет место в случае α -ацилфосфорилидов, в которых карбониль-

ная группа непосредственно связана с илидным углеродом.

Очень реакционноспособные алкилиденфосфорилиды (86, R = алкил) не могут быть проацилированы в данных условиях. Эти сильноосновные соединения с трудом образуются из соответствующих фосфониевых солей при действии щелочи (так, при проведении реакции Виттига требуется многочасовое, иногда многодневное перемешивание). В таких условиях хлорангидрид долго пребывать не может, в основном идет его гидролиз.

Напротив, алкилиденфосфорилиды, стабилизированные электроноакцепторными группами, как алкоксикарбонилметилентрифенилфосфорилиды, или образующийся из соли (106) цианметилентрифенилфосфорилид (107), легко реагирует с хлорангидридами в двухфазной системе с образованием ацилированных фосфоранов. Благодаря большей стабильности соединений типа (107) и возможности более длительного существования их в растворе эти илиды дают с хорошими выходами продукты ацилирования и с малоактивными хлорангидридами, например хлоругольным эфиром.



Аналогично идет реакция с бензоилхлоридом и другими ароматическими хлорангидридами, в том числе о-бромбензоилхлоридом.

4.4. Условия проведения реакций

Реакции идут при комнатной температуре, умеренном перемешивании раствора фосфониевой соли в метиленхлориде с 50%-ным раствором

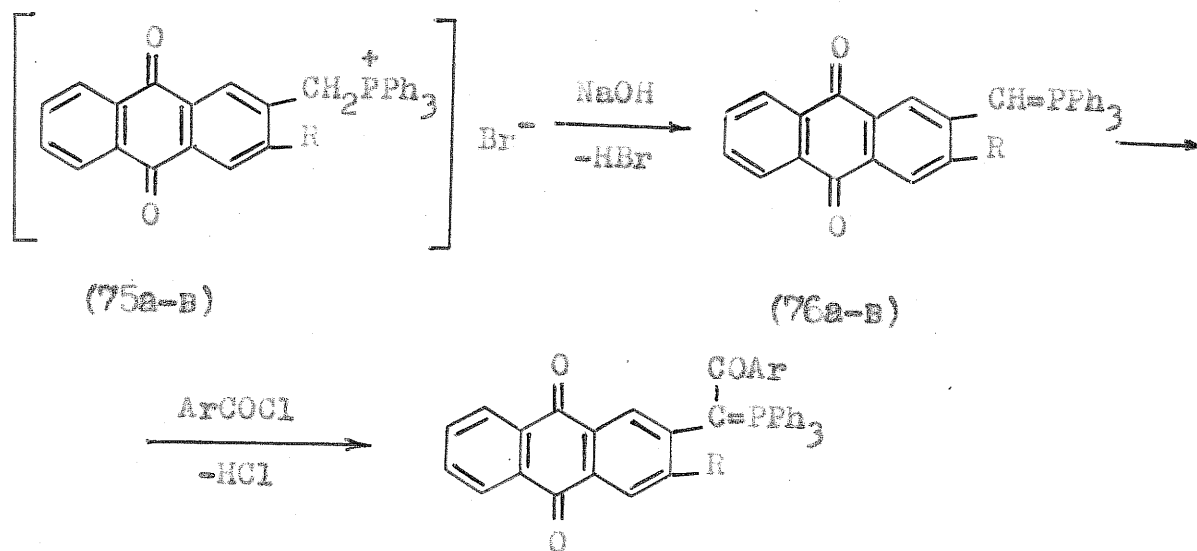
NaOH и постепенном прибавлении хлорангидрида в течение 10-15 мин. Некоторое снижение температуры (до 10-15 °C) увеличивает выход продукта реакции. В большинстве случаев метиленхлорид можно также заменить хлороформом. Следует довольно строго придерживаться этих условий, так как при их изменении могут преобладать побочные процессы. Если хлорангидрид прибавлять слишком медленно, то в его отсутствие значительная часть фосфорилида (87) гидролизуеться, что приводит к снижению выхода продукта реакции. Лишь в случае фосфоранов, арилиденная часть которых содержит электроноакцепторные заместители, например, циклы антрахинона, увеличивающие стабильность этих соединений, хлорангидрид можно прибавлять медленнее. При работе с такими фосфоранами допустим также некоторый избыток хлорангидрида. Для более активных илидов фосфора следует избегать наличия в реакционной смеси избытка реагента (исключение - хлорформиаты) ввиду возможности вторичного ацилирования с образованием неопределенных сложных эфиров енолов.

4.5. Ацилирование антрахинониметиленфосфоранов в условиях межфазного катализа

Полученные нами фосфониевые соли (75а-в), производные 9,10-антрахинона, способны также вступать в реакцию ацилирования в условиях межфазного катализа. Мы изучали ацилирование антрахинонил-метиленфосфоранов (76а-в) с целью синтеза стабильных антрахинонил-содержащих илидов, которые могут представлять как самостоятельный практический интерес, так и использоваться в качестве промежуточных продуктов для получения замещенных антрахинона, содержащих тройную связь. Ацетиленовые производные антрахинона не относятся к легкодоступным веществам, и до настоящего времени известно немногих представителей этого класса. Некоторые соединения такого типа

были получены методом конденсации галогензамещенных антрахинонов с фенилацетиленом или его медным производным [ICI].

В условиях межфазного катализа в системе CH_2Cl_2 - 50%-ный водный раствор NaOH фосфорилиды (76a-в) ацилируются хлорангидридами кислот с образованием ацилированных илидов (I09-II9).



(75a-в)

(76a-в)

(I09-II9)

R = H (a), CH_3 (б), F (в).

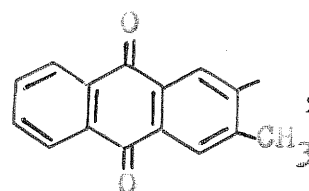
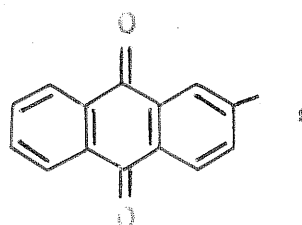
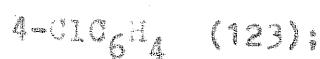
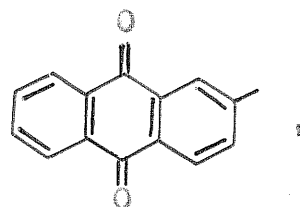
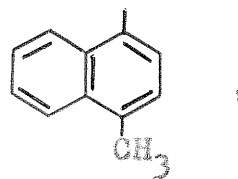
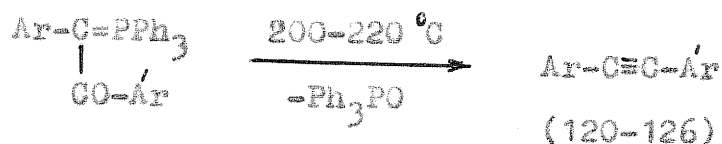
Полученные ацилированные илиды (I09-II9) (см. табл. 4.3), - кристаллические окрашенные вещества, стабильны, выделяются и хранятся в обычных условиях, в отличие от исходных фосфоранов (76a-в). Стабилизирующее действие оказывают ацильные группы, присоединенные к илидному углероду. Эти группы смещают электронную плотность с илидного углерода, что приводит к понижению реакционной способности илида: такие илиды не вступают в реакцию Виттига с альдегидами.

Строение полученных соединений (I09-II9) подтверждают ИК и ГМР спектральные данные (см. табл. 4.4). Так, в ИК спектрах однозначно идентифицируются характерные полосы валентных колебаний групп (C=O хинона) в области $1665\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ и (C=O в $\text{P}^+-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$) в области

1505-1515 cm^{-1} . В спектре ПМР соединения (II4) сигналы метильной группы проявляются в виде синглета при 2.25 м.д., а ароматические протоны в виде мультиплета в области 7.00-8.35 м.д. Отсутствие сигнала метиленовой группы и данные элементного анализа также есть доказательством образования продукта (II4) (рис. 12).

4.6. Синтез диарилацетиленов из ацилированных фосфорилидов

Арил(ацил)метилентрифенилфосфораны могут быть использованы как полупродукты для синтеза других соединений. При нагревании их до температуры плавления происходит внутримолекулярная реакция Виттига с образованием диарилацетиленов [149-155]. В качестве примеров мы подвергли термолизу фосфорилиды (93, 99, 101, 111, 113, 116, 118) и получили труднодоступные замещенные диарилэтины (120-126).



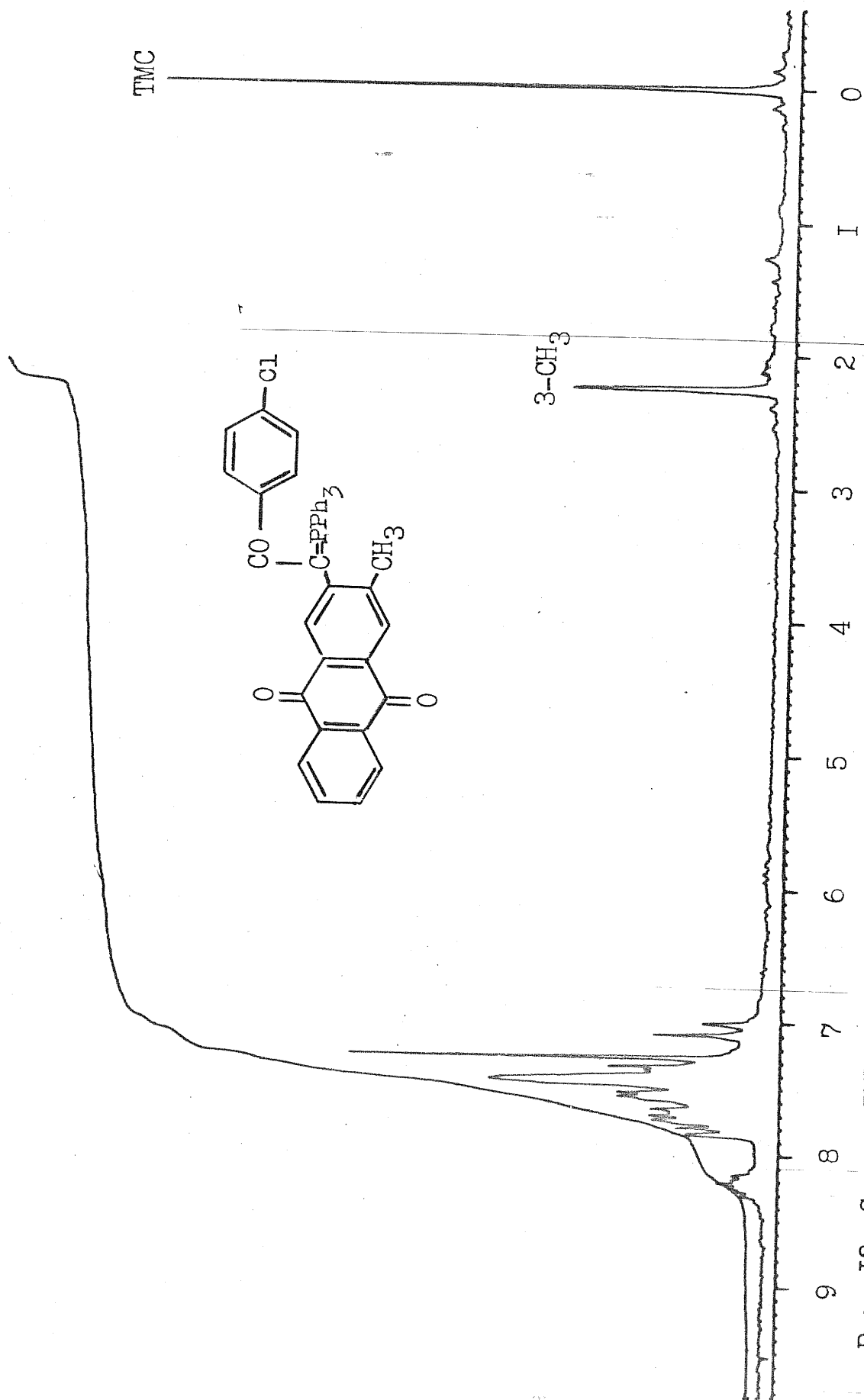
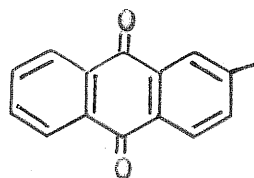


Рис. 12. Спектр ПМР I-1-(3-метил-2-антрахинонил)-(4-хлорфенил)метилтрифенилфосфорана (II4).

3-NO₂C₆H₄ (125);



, 4-CH₃C₆H₄ (126);

Полученные соединения индивидуальны, о чем свидетельствуют данные ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии (см. табл. 4.5, 4.6). В их ИК спектрах обнаруживается полоса поглощения в области 2210-2220 см⁻¹, что является подтверждением наличия ацетиленовой группы (C≡C). Анализ спектров ПМР исследованных соединений также позволил однозначно подтвердить строение этих соединений (рис. 13).

4.7. Синтез сложных эфиров енолов из фосфорилидов и ацилхлоридов в условиях межфазного катализа

(Арилметил)трифенилфосфониевые соли (I27) при действии оснований превращаются в окрашенные арилметилтрифенилфосфораны (I28), нестойкие к действию влаги и щелочи. При проведении реакции в условиях межфазного катализа в системе CH₂Cl₂ - 50%-ный водный раствор NaOH в присутствии ацилирующего агента образующихся в органической фазе илиды фосфора (I28) через фосфониевые соли (I29) переходят в ацилированные илиды (I30). При наличии в реакционной смеси избытка хлорангидрида в условиях межфазного катализа довольно легко идет дальнейшее ацилирование илидов (I30).

При этом реакционный центр в молекуле фосфорилида смещается с илидного углерода на карбонильный кислород вследствие смещения отрицательного заряда на этот атом (в соответствии со структурой Б). В связи с этим в их последующей реакции с ацилхлоридом наблюдается перенос реакционного центра на атом кислорода с образованием О-ацилированных фосфониевых солей (I31). Далее происходит

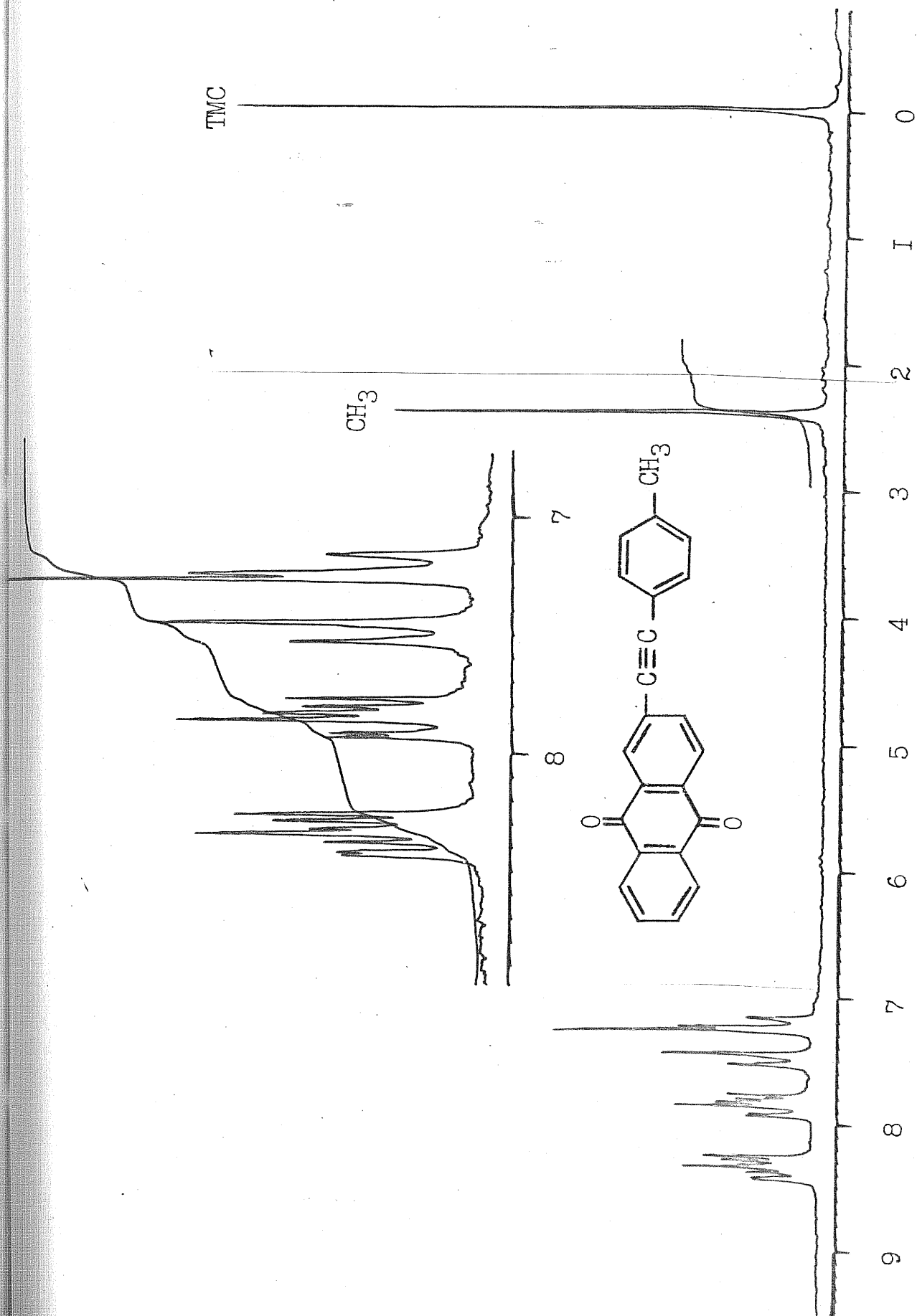
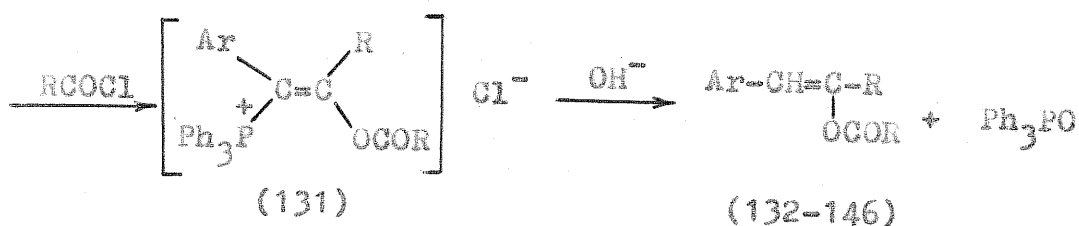
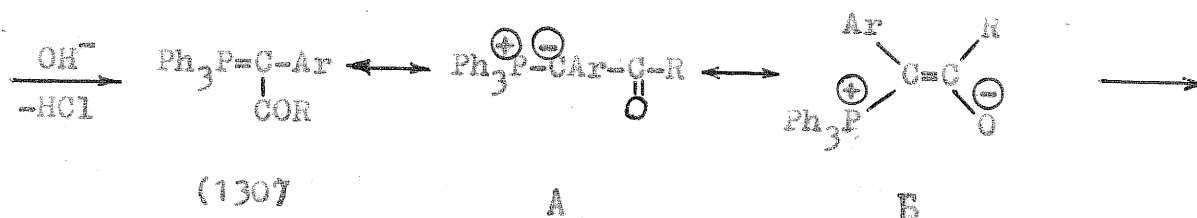
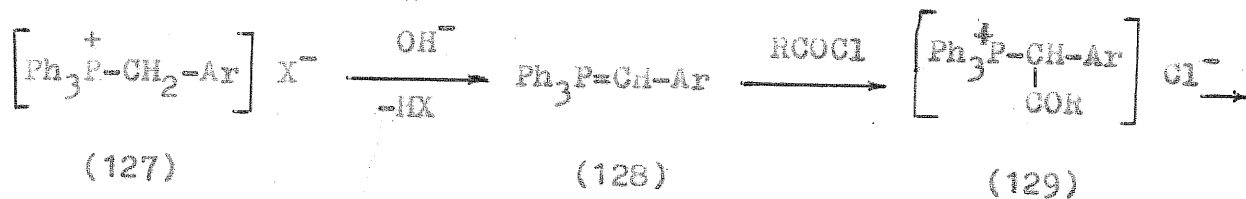


Рис. 13. Спектр ПМР 2-(4-метилфенилэтинил)антрахинона (I26) в дейтерохлороформе.

щелочное расщепление солей (I31) в енолкарбоксилаты (I32-I46)



Для идентификации полученных соединений (I32-I46) проведен их элементный анализ, измерены ИК и ГМР спектры (см. табл. 4.7, 4.8). В ИК спектрах присутствует полоса колебаний карбонильной группы (C=O) в области 1730-1765 см⁻¹ и этиленовой группы (C=C) в области 1650-1670 см⁻¹. Спектры ГМР также однозначно доказывают строение полученных соединений. Например, в соединении (I43) две метильные группы проявляются в виде синглетов при 2.37 м. д. и 2.62 м. д., группа (-CH=) в виде синглета при 6.57 м. д. и ароматические протоны в виде мультиплета в области 7.05-8.05 м. д. (рис. I4).

Описанная реакция представляет собой новый способ получения енолкарбоксилатов. Положительный эффект достигается главным образом при синтезе соединений типа (I32-I46), содержащих ароматические заместители R.

Лучшим растворителем проведения реакции является метиленхлорид,

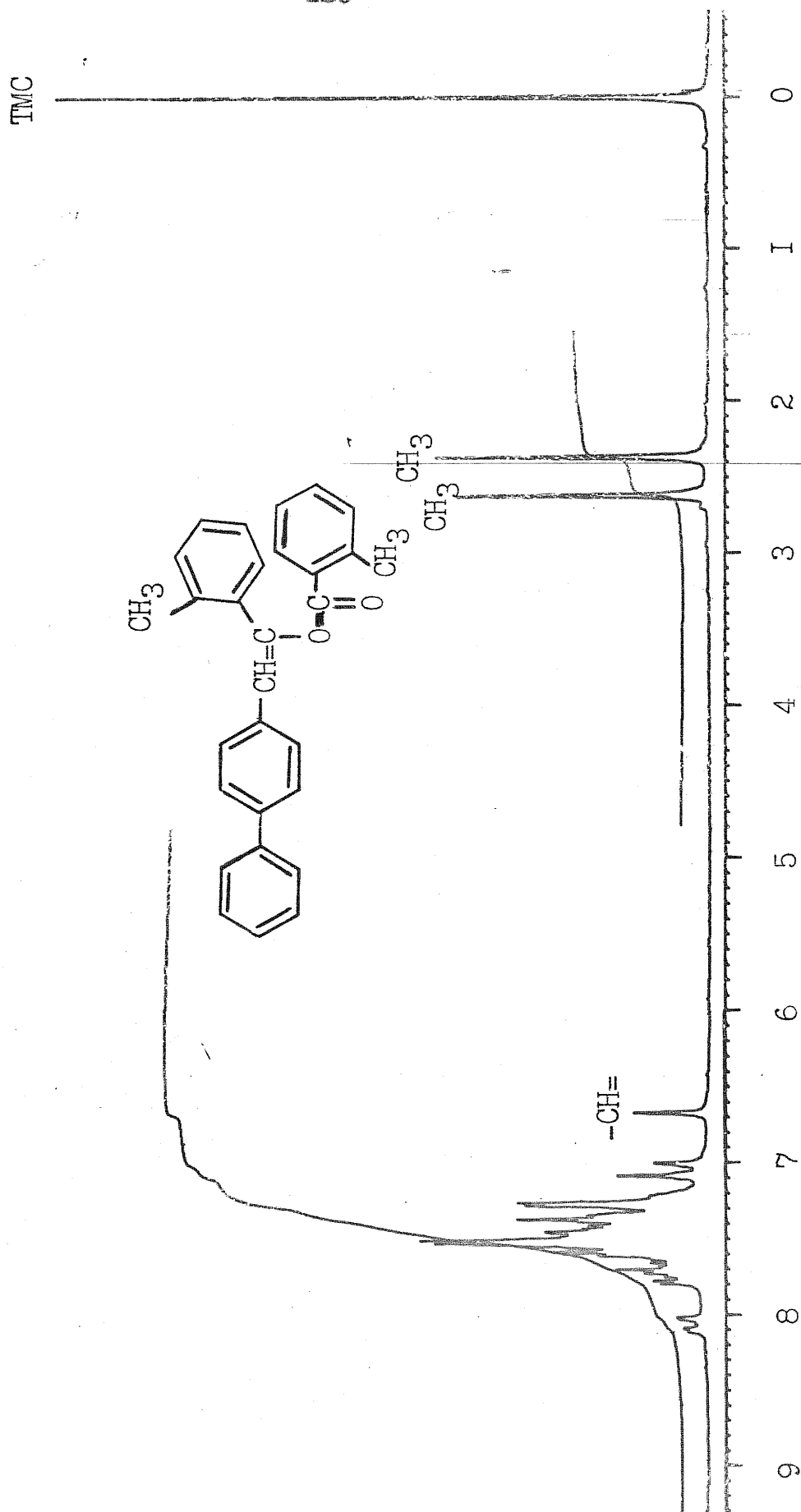
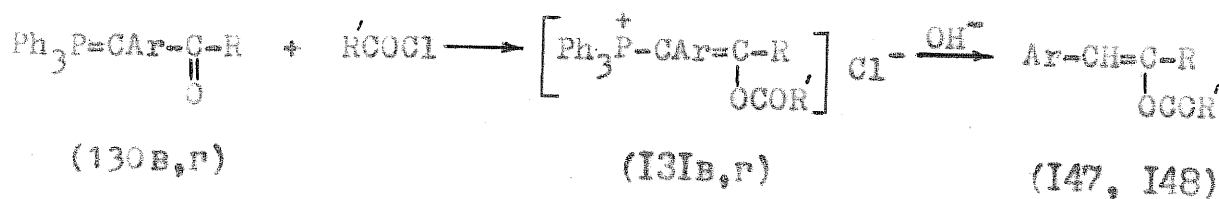


Рис. 14. Спектр ПМР I-(2-метилбензоилокси)-I-(2-метилфенил)-2-(4-бифенил)этена (I43) в дейтерохлороформе.

но подходит и хлороформ. Реакция протекает при температуре 20-25 °C. При более высокой температуре усиливается побочный процесс - гидролиз сложных эфиров енолов. При температуре ниже 18-20 °C щелочное расщепление O-ацилированных фосфониевых солей (I3I) замедляется настолько, что в некоторых случаях становится возможным выделение этих солей. Так, при 10 °C получена O-ацилированная фосфониевая соль (I3Ia) (Ar = 2-нафтил, R = Ph). Такого же типа продукты можно получить в гомогенной системе взаимодействием ацилированных фосфорилидов с ацилхлоридами. Например, алкилиденфосфорилид (I30б, Ar = 4-метил-1-нафтил, R = Ph) реагирует в бензольном растворе с образованием фосфониевой соли (I3Iб, Ar = 4-метил-1-нафтил, R = Ph). Их строение доказано элементным анализом, спектральными данными ИК и ПМР. Спектр соединения (I3Iб) показано на рис.15.

При обработке растворов солей (I3Ia,б) в метиленхлориде щелочью получены соответствующие енолкарбоксилаты (I36, I37). Выделение солей (I3Ia,б) в чистом виде и их последующее расщепление в условиях межфазного катализа служит одним из доказательств приведенной схемы синтеза сложных эфиров енолов. Подтверждением тому служит выделение ацилированных илидов типа (I30) в чистом виде и дальнейшее их ацилирование в условиях межфазного катализа. Фосфорилиды (I30в,г) таким путем превращены в енолкарбоксилаты (I47, I48).

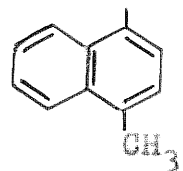


R = 4-ClC₆H₄ (I30в, I3Iв, I47);

R = Ph (I30г, I3Iг, I48);

R' = 2-CH₃C₆H₄,

Ar =



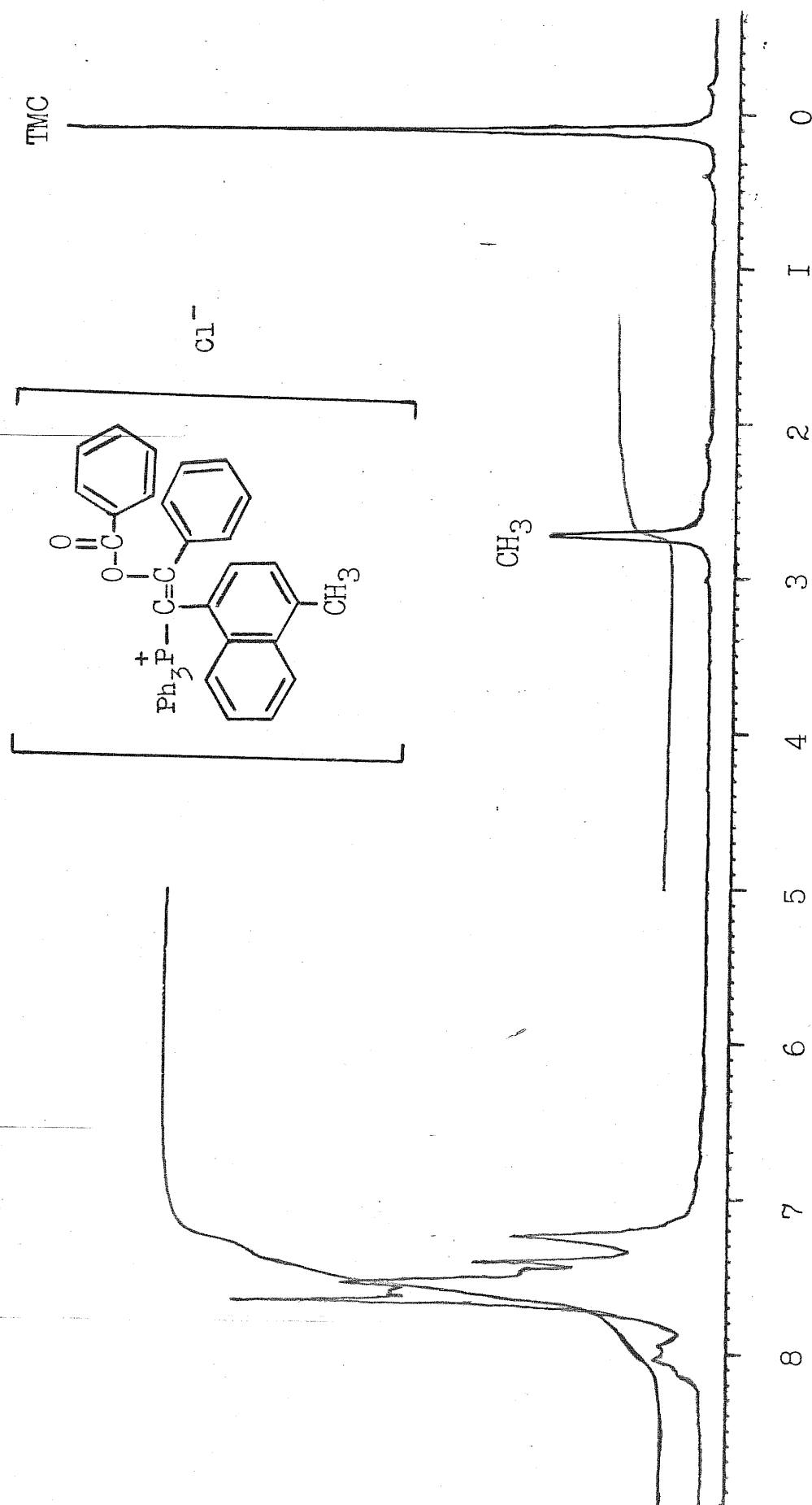
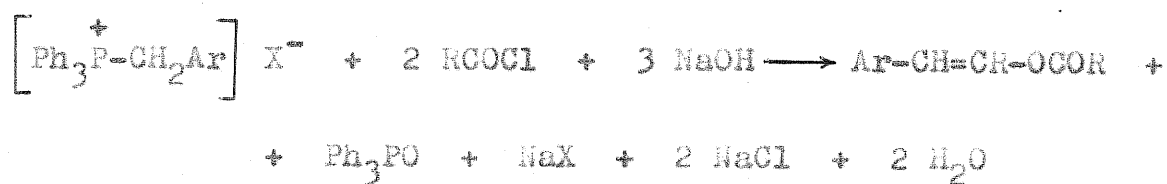


Рис. 15. Спектр ПМР I-(4-метил-1-нафтил)-2-бензоилокси-2-фенилэтилтрифенилфосфоний хлорида (I3I6) в дейтерохлороформе.

Для O-ацилированных фосфониевых солей (I31), образующихся из фосфорилидов (I30), логично принять Z-конфигурацию, так как для ацилфосфоранов типа (I30) характерной является бетаиноподобная структура Z-формы (Б) [I62, I63]. Косвенным подтверждением служит тот факт, что продукты O-алкилирования ацилалкилиденфосфоранов также обладают исключительно Z-конфигурацией [I64]. Можно предположить, что образующиеся из солей (I31) енолкарбоксилаты будут обладать E-конфигурацией. Судя по спектрам ПМР (I пик для протонов групп -CH=) и данным ТСХ продукты (I32-I48) являются индивидуальными соединениями. Для определения геометрической конфигурации мы пытались обнаружить ядерный эффект Оверхаузера у заместителя R в спектрах енолкарбоксилатов (I34, I40) при облучении на частоте поглощения CH₃ группы. Он имел бы место в случае Z-конфигурации. Однако для данных соединений указанный эффект не проявился, что свидетельствует в пользу их E-конфигурации.

Формально получение сложных эфиров енолов из фосфониевых солей может быть представлено следующим суммарным уравнением:



Однако вследствие необходимости использования избытка щелочи и прохождения побочного процесса гидролиза енолкарбоксилата и ацилхлорида последний необходимо брать в избытке (обычно мы применяли фосфониевую соль и хлорангидрид в соотношении 1:3). Среди побочных продуктов этого синтеза, кроме солей карбоновых кислот, в некоторых случаях обнаружены ацилированные фосфорилиды, продукты гидролиза енолкарбоксилатов - кетоны, неполностью разложившиеся O-ацилированные фосфониевые соли или же остатки исходной фосфониевой соли.

4.8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записывали на спектрометре WP-100 (BRUKER). В качестве растворителей использовали дейтерохлороформ. Химсдвиги приведены относительно тетраметилсилана (внутренний стандарт 0 м. д.). ИК спектры сняты на спектрометре SPECTORD-71 IR в таблетках KBr. УФ спектры сняты на спектрофотометре SPECTORD UV VIS в пропаноле.

Арил(ацил)метилентрифенилфосфораны (90-104)

Растворяли 0.01 моль фосфониевой соли (88) в 30 мл метиленхлорида, приливали 5-10 мл 50%-ного водного раствора NaOH, включали мешалку и тотчас же начинали добавлять по каплям раствор 0.01 моль хлорангидрида в 10 мл метиленхлорида, прибавление которого при умеренном перемешивании вели в течение 10-15 мин. После прибавления всего хлорангидрида перемешивание продолжали еще в течение 10 мин., под конец разбавляли смесь водой, перемешали. Получившийся таким образом разбавленный раствор щелочи всплывает наверх. Органический слой отделяли, растворитель удаляли, остаток после высушивания кристаллизовали. Выходы, аналитические, спектральные данные и растворители для кристаллизации соединений (90-104) указаны в табл. 4.1, 4.2.

Этоксикарбонил(циан)метилентрифенилфосфоран (108)

Получали аналогично из цианметилтрифенилфосфонийхлорида (106) и этинилхлорформиата. После удаления метиленхлорида остаток кристаллизовали из смеси этанол-вода (3:1). Получили бесцветное вещество, выход 60%, т. пл. 205 °C (литературные данные 165 : т. пл. 204-205 °C). ИК спектр (в метиленхлориде), cm^{-1} : 2175 о.с. ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1640 о.с. ($\text{C}=\text{O}$).

I-(3-R-2-Антрахинонил)-I-арилметилентрифенилфосфораны (I09-I19)

Получали аналогично. Получили вещества красного цвета с различными оттенками (от оранжевого до темно-коричневого). В качестве растворителя для перекристаллизации применяли этанол, дополнительное количество вещества получали при добавлении к фильтрату небольшого количества воды. Такую же роль играл гексан или петролейный эфир при использовании в качестве основного растворителя бензола либо толуола. Выходы, аналитические, спектральные данные и растворители для кристаллизации соединений (I09-I19) указаны в табл. 4.3, 4.4.

Диарилацетилены (I20-I26)

Нагревали 2 ммоль соответствующего фосфорана (93, 99, I01, I11, I13, I16, I18) до температуры 220 °C и выдерживали при этой температуре в течение 20-30 мин. В случае отсутствия в реакционной смеси побочного процесса осмоления веществ конец реакции можно определить по полному исчезновению окраски исходного фосфорана и осветлению плава. Охлажденный плав промывали этанолом, сушили на воздухе и кристаллизовали. Выходы, аналитические, спектральные данные и растворители для кристаллизации соединений (I20-I26) указаны в табл. 4.5, 4.6.

I-Ацилокси-I^R2-арилэтены (I32-I46)

К смеси 30-40 мл метиленхлорида, 5 ммоль фосфониевой соли (I27) и 15 ммоль ацилхлорида при перемешивании в течение 40 мин. прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH, поддерживая температуру в пределах 20-25 °C. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на несколько часов, затем приливали воду, органи-

ческий слой отделяли, промывали водой, 5%-ным раствором уксусной кислоты (для удаления следов щелочи) и снова водой. Растворитель удаляли, остаток обрабатывали небольшим количеством этанола. При этом в раствор переходит оксид трифенилфосфина, а продукт реакции кристаллизуется. Для дальнейшей очистки перекристаллизовывали из гексана. Выходы, аналитические и спектральные данные указаны в табл. 4.7, 4.8.

I-Бензоилокси-I-фенил-2-(2-нафтил)этен (I36)

Растворяли I ммоль O-ацилированной фосфониевой соли (I31a) в 20 мл метиленхлорида, прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH и перемешивали при температуре 20-25 °C в течение 40 мин. Смесь оставляли на несколько часов и далее обработку вели как указано выше для соединений (I32-I46). Выход, аналитические и спектральные данные указаны в табл. 4.7, 4.8.

I-Бензоилокси-I-фенил-2-(4-метил-I-нафтил)этен (I37)

Получали аналогично соединению (I36) из фосфониевой соли (I31b). Выход, аналитические и спектральные данные указаны в табл. 4.7, 4.8.

I-(2-Метилбензоилокси)-I-(4-хлорфенил)-2-(4-метил-I-нафтил)-этен (I47)

Растворяли I ммоль фосфорана (I30в) и 2 ммоль хлорангидрида o-толуиловой кислоты в 15 мл метиленхлорида, постепенно при перемешивании прибавляли раствор щелочи и далее как в синтезе соединений (I32-I46). Получили бесцветное вещество (I47) с выходом 95%, т. пл. 126 °C (из гексана). ИК спектр cm^{-1} : 1750 (C=O), 1665 (C=C). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2.68 с (6H, 2CH₃), 7.15-8.30 м (1H, -CH=, 14H, аромат. протоны). С помощью лантаноидного сдвигающего реагента Eu(fod)_3

показано, что пику при 2.68 м. д. соответствует две неэквивалентные метильные группы (рис. 16). Найдено %: Cl 8.77. $C_{27}H_{21}ClO_2$. Вычислено % Cl 8.59.

I-(2-Метилбензоилокси)-I-фенил-2-(4-метил-I-нафтил)этен (I48)

Получали из фосфорана (I30r) и хлорангидрида о-толуиловой кислоты аналогично соединению (I47). Получили бесцветное вещество (I48) с выходом 92%, т. пл. 118 °C (из гексана). ИК спектр, cm^{-1} : 1750 (C=O), 1670 (C=O). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2.67 с (3H, CH_3), 2.69 с (3H, CH_3), 7.02-8.30 м (1H, -CH=, 15H, аромат. протоны). Найдено %: C 84.99, 84.90. H 5.83, 5.85. $C_{27}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 85.69. H 5.86.

[I-(2-Нафтил)-2-бензоилокси-2-фенил]этилендифенилфосфоний хлорид (I3Ia)

Растворяли 3 ммоль (2-нафтил)трифенилфосфонийхлорида в 30 мл метиленхлорида, добавляли 7 ммоль бензоилхлорида и при температуре 10-12 °C постепенно в течение 25-30 мин. при перемешивании прибавляли 5 мл 50%-ного водного раствора NaOH. Смесь разбавляли водой, перемешивали при комнатной температуре. Для удаления примесей остаток нагревали до кипения с сухим бензолом, фильтровали и переосаждали из хлороформа эфиром. Получили бесцветные кристаллы с выходом 50%, т. пл. 201 °C. ИК спектр, cm^{-1} : 1770 (C=O), 1665 (C=C). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7.00-7.85 м (ароматические протоны). Найдено % Cl 5.52, 5.33. $C_{43}H_{32}ClO_2$. Вычислено % Cl 5.48.

I-(4-Метил-I-нафтил)-2-бензоилокси-2-фенилэтилендифенилфосфоний хлорид (I3Ib)

Растворяли 2 ммоль бензоил(4-метил-I-нафтил)метилентрифенил-

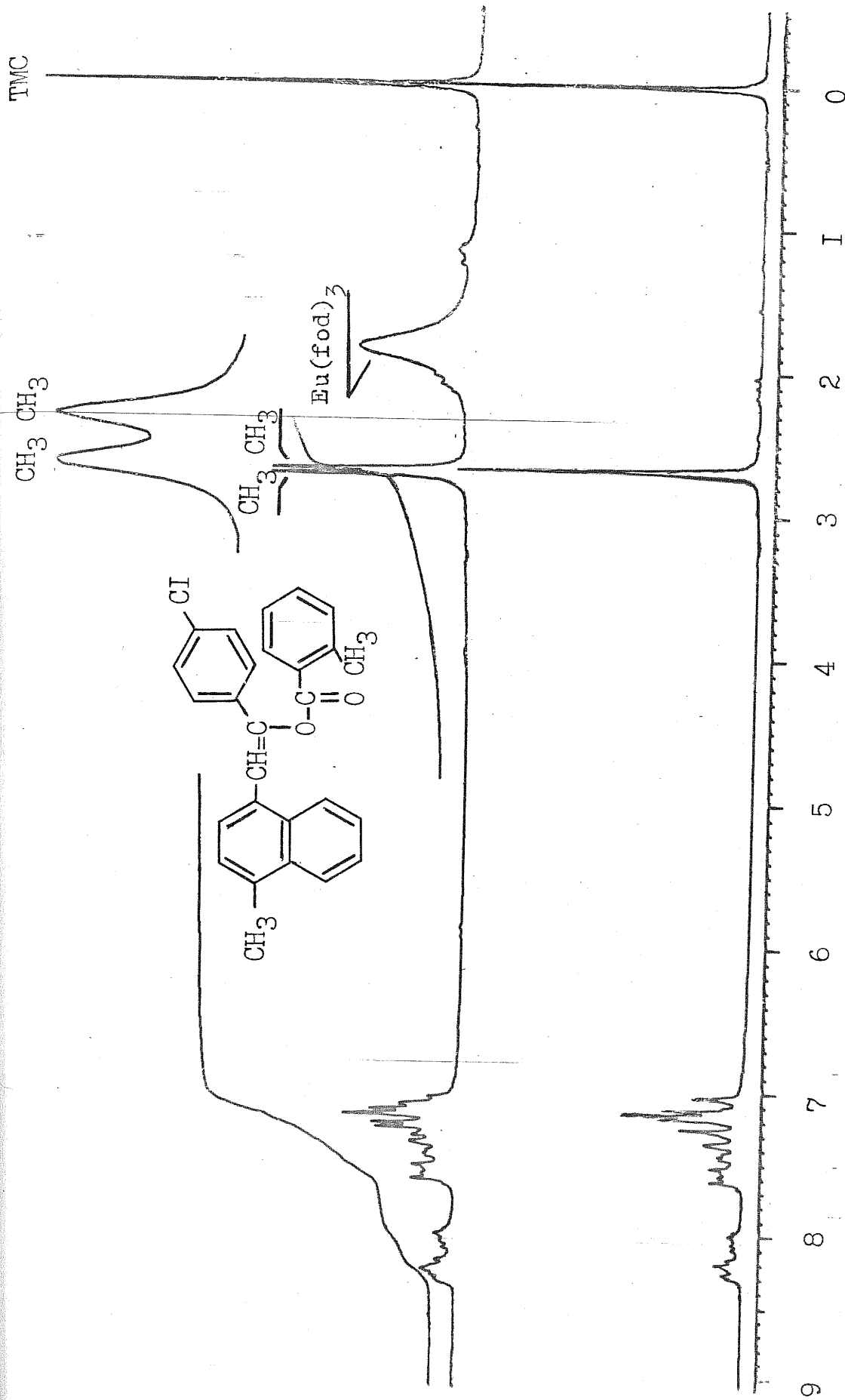


Рис. 16. Спектр ПМР I-(2-метилбензоилокси)-1-(4-хлорфенил)-2-(4-метил-1-нафтилэтена (I47)

в дейтерохлороформе.

фосфорана в 30 мл бензола при нагревании, быстро охлаждали до комнатной температуры и прибавляли 25 ммоль бензоилхлорида. Смесь оставляли при комнатной температуре на несколько часов, при этом образовывался бесцветный осадок. Затем смесь нагревали до кипения, осадок отфильтровывали из нагретого раствора и переосаждали из хлороформа эфиром. Выход 90%, т. пл. 217°C . ИК спектр, cm^{-1} : 1765 ($\text{C}=\text{O}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ПМР, δ , м. д. : 2.73 с (3H, CH_3), 7.24–8.03 м (3H, аромат. протоны). Найдено %Cl 5.18, 5.22. $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClO}_2\text{P}$. Вычислено %Cl 5.36.

(4-Метоксикарбонилбензил)трифенилфосфонийбромид (I49)

Метилловый эфир п-толуиловой кислоты бромировали бромсукцинимидом при кипячении в CCl_4 с каталитическим количеством пероксида бензоила. После окончания реакции сукцинимид отфильтровывали из горячего раствора и отогнали из фильтрата CCl_4 . Остаток кристаллизовали из метанола, получили продукт с т. пл. $52\text{--}53^{\circ}\text{C}$. Метилловый эфир 4-(бромметил)бензойной кислоты (0.05 моль) и эквивалентное количество трифенилфосфина в 100 мл бензола кипятили в течение 3 часов. Выпавшую фосфониевую соль (I49) отфильтровывали, выход 92%, т. пл. $235\text{--}236^{\circ}\text{C}$ (из воды). Найдено %Br 16.04, 15.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$. Вычислено %Br 16.26.

4-(4-Метилфенилазо)бензилтрифенилфосфонийбромид (I50)

Бромировали п-азотолуол (25 г, избыток), бромсукцинимидом (17.8 г) при кипячении в CCl_4 (200 мл) с каталитическим количеством пероксида бензоила в течение 12 часов. Сукцинимид отфильтровывали из горячего раствора, выпавший из фильтрата при охлаждении продукт бромирования отфильтровывали и кристаллизовали из бензола,

получили оранжевое вещество с т. пл. 150°C , которое без дальнейшей очистки использовали для синтеза фосфониевой соли (I50). Для этого кипятили 15 г (0,05 моль) 4-бромметил-4-метилазобензола с 13 г трифенилфосфина в 150 мл бензола в течение 2 часов. Выпавшую фосфониевую соль (I50) отфильтровали, промыли нагретым бензолом. Получили оранжевые кристаллы с т. пл. 260°C (разл.), выход 85%. Для очистки фосфониевую соль (I50) растворяли при подогревании в этаноле и добавляли до начала кристаллизации этилацетат. Найдено %: Br 14.18, 14.31. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{P}$. Вычислено % Br 14.49.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод восстановления хлорметилпроизводных полициклических соединений в метилпроизводные через фосфониевые соли.
2. Показано, что ароматические альдегиды могут быть через фосфониевые соли превращены в метиларены.
3. Синтезированы фосфониевые соли, содержащие ядра нафталина, фенантрена, антрацена, антрахинона и п-азотолуола. Изучено их строение УФ-, ИК-, ГМР- и ^{31}P ЯМР-спектроскопией.
4. По реакции Виттига получены диарилэтилены, содержащие ядра нафталина, антрацена, антрахинона, фенантрена и пирена.
5. Установлено, что реакцию ацилирования илидов фосфора можно проводить в условиях межфазного катализа в системе CH_2Cl_2 - 50%-ный водный раствор NaOH .
6. Исследовано влияние пространственных факторов как в молекуле илида, так и в молекуле ацилирующего агента на образование и выход ацилированных илидов фосфора.
7. Методом термоллиза ацилированных илидов фосфора получены ацетиленовые производные.
8. Разработан метод синтеза сложных эфиров енолов через илиды фосфора.
9. Получены O-ацилированные фосфониевые соли, изучено их строение и свойства.
10. Установлено, что некоторые диарилэтилены обладают фотолуминесцентными свойствами и могут быть рекомендованы в качестве органических люминофоров.

14, 287(1967)

1. Джонсон А.Д. Химия илидов. - М.: Мир, 1969. - 400 с.
2. *А. Маеркер, В.С.Б.* Сб.: Органические реакции. - М.: Мир, 1967. - Т. 14. - ~~532~~ *с. 287* с.
3. Яновская Л.А. Реакция Виттига // Успехи химии. - 1961. - 30, вып. 7. - С. 813-845.
4. Тюленева В.В., Рохлин Е.М., Кнулянд И.Л. Фторсодержащие фосфорилиды // Там же. - 1982. - 51, вып. 1. - С. 3-22.
5. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. Р-гетерозамещенные илиды фосфора // Там же. - 1983. - 52, вып. 11. - С. 1903-1933.
6. Толмачев А.А., Козлов Э.С. Фосфорилированные пиридины и их бензогомологи // Химия гетероцикл. соединений. - 1986. - № 12. - С. 1587-1602.
7. Bestmann H.J., Zimmermann R. Phosphinalkylene and other phosphorus ylides // In: Organic Phosphorus Compounds. - 3. - M. I.: 1972. - P. 1-184.
8. Bestmann H.J., Zimmermann R. Phosphor-Ilide // In: Methoden der org. Chemie (Hauben - Weyl). - 4 Aufl. - Bd E 1, - Stuttgart: Georg - Thieme Verlag. - 1982. - S. 616-782.
9. Маркч Дж. Органическая химия. - М.: Мир, 1987. - Т. 3. - С. 398-408.
10. Букачук О.М., Кошман Д.А., Ворох В.С., Шевчук М.И. Исследование влияния трифенилфосфониевой группировки на электрофильное замещение в нафталиновом ядре // Журн. общ. химии. - 1986. - 56, вып. 8. - С. 1789-1794.
11. Кошман Д.А., Букачук О.М., Шевчук М.И. Синтез и исследование тетраарилфосфониевых солей на основе 1-хлорантрахинона // Там же. - 1985. - 55, вып. 8. - С. 1738-1742.
12. Букачук О.М., Шевчук М.И. Синтез и свойства бис-фосфониевой

соли на основе п-бромбензоилбромиды // Там же. - 1985. - 55.
вып. 4. - С. 752-756.

13. Benn F.R., Briggs J.C., McAuliffe C.A. Unsymmetrical bis(phosphorus) compounds: synthesis of unsymmetrical ditertiary phosphines, phosphine oxides, and diquaternary phosphonium salts // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1984. - N 2. - S. 293-295.
14. Dauben W.G., Gerdes J.M., Bunce R.A. Organic reactions at high pressure. Preparation of Wittig phosphonium salts at ambient temperature // J. Org. Chem. - 1984. - 49, N 22. - S. 4293-4295.
15. Уачатрян Р.А., Мкртчан Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г. О необычной изомеризации соли фосфония // Журн. общ. химии. - 1986. - 56, вып. I. - С. 321-322.
16. Bestmann H.J., Kisielowski L. Ethynylphosphoniumsalze. 2. Eine neue Methode zur Darstellung von Ethynyltriphenylphosphoniumsalzen // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 4. - S. 1320-1326.
17. Броварец В.С., Лобанов О.П., Виноградова Т.К., Драч Б.С. Получение и свойства 2-хлор-1-ацетиламиновинилтрифенилфосфоний хлоридов // Журн. общ. химии. - 1984. - 54, вып. 2. - С. 288-301.
18. Larpent C., Patin H. A new synthesis of vinylphosphonium salts // Tetrahedron Lett. - 1988. - 29, N 36. - P. 4577-4580.
19. Несмеянов Н.А., Харитонов В.Г., Реброва О.А., Петровский П.В., Реутов О.А. Z-, E- Изомеризация алкоксипропенилфосфониевых солей под действием нуклеофилов // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1988. - 58, N 2. - С. 456-459.
20. Зефирова Н.С., Кузнецова Т.С., Кожушков С.И., Потехин К.А., Малеев А.В. Реакция 1,1-бис(бромметил)циклопропана с трифенилфосфином - пример легкого нуклеофильного раскрытия трехчленного цикла в неактивированных циклопропанах // Журн. орган. химии.

- 1987. - 23, вып. 10. - С. 2120-2123.
21. Романов Г.В., Лапин А.А., Пудовик А.П. Взаимодействие трифенил-фосфина с ароматическими альдегидами // Журн. общ. химии. - 1987, - 57, вып. 2. - С. 296-299.
22. Yamamoto S., Okuma K., Ohta H., General synthesis of 2-, 3-, and 4-hydroxyalkylphosphonium salts by the reaction of triphenylphosphine with cyclic ethers in the presence of strong acids // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1988. - 61, N 12. - P. 4476-4478.
23. Бровко В.С., Скворцов Н.К., Иванов А.Ю., Рейхсфельд В.О. Кремнийсодержащие аммониевые и фосфониевые соли // Журн. общ. химии. - 1983. - 53, вып. 8. - С. 1831-1834.
24. Боев В.И., Домбровский А.В., Синтез и свойства [(ферроценил о,о-диэтил)фосфоно] трифенилфосфоний илида // Журн. общ. химии. - 1983. - 53, вып. 3. - С. 594-598.
25. Anders E., Marcus F. Chemie der Triphenyl-(oder Tri-n-butyl)-pyridylphosphoniumsalze. 1. Neue Methode zur regioselektiven Einführung von phosphoniumgruppen in N-heteroaromatische Ringsysteme // Chem. Ber. - 1989. - 122, N 1. - S. 113-118.
26. Ягодинец П.И., Черняк Н.И., Шевчук М.И. Удобный метод синтеза фосфорсодержащих гетероциклических систем имидазо [2,1-б] тиазолов имидазо [1,2-а] пиридинов и хиноксалинов // Журн. общ. химии. - 1984. - 54, вып. 12. - С. 2789-2790.
27. Чернюк И.Н., Ягодинец П.И., Шевчук М.И., Торган Л.И. Синтез и исследование фосфониевых и аммониевых солей содержащих тиазольный цикл // Там же. - 1983. - 53, вып. 12. - С. 2689-2695.
28. Мегера В.И. Пиразол-, изоксазол- и триазолсодержащие соли фосфония // Там же. - 1983. - 53, вып. 3. - С. 1926-1927.
29. Антонок А.С., Домбровский А.В. Синтез фосфониевых солей и фос-

- фосфоранов, содержащих в алкилиденовой части молекулы конденсированные и гетероциклические ядра // Там же. - 1983. - 53, вып. 12. - С. 1746-1751.
30. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. - М.: Мир, 1987. - 251 с.
31. Webb R., Lam B., Lewis J., Wellman G., Berkoff C. Heterocycles from phosphonium salts: A facile method for modification of the 4(5)-methyl group of thiazoles // J. Heterocycl. Chem. - 1982. - 19, N 3. - P. 639-640.
32. Appel R., Dunker K.H., Guitzscheit E., Guitzscheit T. Bismethylenphosphorane // Z. Chem. - 1984. - 24, N 10. - P. 384-385.
33. Schier A., Schmidbaur H. Ylid-Bildung aus Cyclopropyl-Isopropylphosphonium - Salzen: Eine Verletzung der CH-Aciditäts - Regel // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 7. - P. 2314-2321.
34. Schlosser M., Schaub B. Instant-Ylid: ein lagerfähiges und gebrauchsfertiges Wittig-Reagenz // Chimia. - 1982. - 36, N 10. - P. 396-397.
35. Антонюк А.С., Домбровский А.В. Синтез фосфониевых солей и фосфоранов, содержащих в алкилиденовой части молекулы конденсированные и гетероциклические ядра // Журн. общ. химии. - 1983. - 53, вып. 8. - С. 1746-1751.
36. Букачук О.М., Никула М.Г., Беленков В.Н., Шевчук М.И. Гидролиз оксосодержащих тетраарилфосфониевых солей // Там же. - 1986. - 56, вып. 2. - С. 343-346.
37. Шевчук М.И., Михайлу В.Г., Лаба В.И., Свиридова А.В. Синтез фосфониевых солей, фосфорилидов и непредельных кетонов на основе 3- и 5-ацетилпроизводных аценафтена // Там же. - 1986. - 56, вып. 2. - С. 347-353.

38. Orfanopoulos M., Deuterium labelling of alkenes in vinyl positions through the use of triphenylalkylphosphonium halides // J. Chem. Res. Synop. - 1982. - N 7. - P. 188-189.
39. Beeman D., Wenger C., Perimutter H.D. A simple regiospecific synthesis of monodeuterioalkenes from non-deuterated precursors via the Wittig reaction using deuterated solvents and bases // Synth. Commun. - 1983. - 13, N 10. - P. 853-861.
40. Leroy J., Wakselman C. Synthesis of alkenyl fluoromethyl ketones via a phosphorus ylid // Synthesis (BRD). - 1982. - N 6. - P. 496-497.
41. Gupta K.C., Saksena A.B., Malik S., Pandey K. Isolation and reactions of a new stable phosphonium ylid: 10-anthronylidene-triphenylphosphorane // Curr. Sci. (India). - 1983. - 52, N 9. P. 421-424.
42. Horner L., Dickerhof K. Phosphororganische Verbindungen. 104. Tertiäre phosphine bzw. Arsine durch reduktive Spaltung quartärer phosphonium- and arsoniumsalze mit Alkali- und Alkaliamalgamen // Phosph. and Sulfur. - 1983. - 15, N 2. - P. 213-218.
43. Попов И.И., Симанов А.М., Зубенко А.А. Синтез 2-винилбензимидазола // Химия гетероцикл. соединений. - 1978. - N 8. - С. 1145.
44. Яновская Л.А., Юнит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. - М.: Химия, 1982. - 184 с.
45. Юнит С.С. Механизм межфазного катализа. - М.: Наука, 1984. - 253 с.
46. Гольберг Ю.Ш. Избранные главы межфазного катализа. - Рига: Зинатне, 1980. - 554 с.
47. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органической химии. - М.: Мир, 1980. - 328 с.

48. Starks C.M. Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts // J. Am. Chem. Soc. - 1971. - 93, N 1. - P. 195-199.
49. Бабаян А.Т., Торосян Г.О. Этапы развития метода межфазного катализа // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1986. - 31, вып. 2. - С. 129-133.
50. Makosza M. Two-phase reactions in the chemistry of carbonions and halocarbenes - a useful tool in organic Synthesis // Pure Appl. Chem. - 1975. - 43, N 3. - P. 439-462.
51. Макоша М., Федорынский М. Генерирование карбенов в двухфазной системе // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1979. - 24, вып. 5. - С. 466-474.
52. Лясек В., Макоша М. Некоторые замечания о механизме межфазного катализа // Там же. - 1986. - 31, вып. 2. - С. 144-149.
53. Яновская Л.А. Применение межфазных катализаторов в реакциях нуклеофильного присоединения в гетерогенных средах // Там же. - 1986. - 31, вып. 2. - С. 158-163.
54. Дит С.С. Теоретические основы и механизмы межфазного катализа // Там же. - 1986. - 31, вып. 2. - С. 134-144.
55. Хусид А.А., Ковалев В.Г. Межфазный вариант реакции Виттига и ее стереохимия в алифатическом ряду // Журн. орган. химии. - 1987. - 23, вып. 1. - С. 71-78.
56. Le Bigot Y., Delmas N., Gaset A. Reaction de Wittig en milieu heterogene solide-liquide: transformation directe des aldehydes phenoliques naturels en alcenes // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24, N 2. - P. 193-196.
57. Le Bigot., Hajjaji N., Rico I., Lattes A., Delmas M., Gaset A. A simplified Wittig synthesis using a solid-liquid transfer process. V. The from carbonyl compounds // Synth. Commun.

- 1983. - 24, N 2. - P. 193-196.
58. Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A. Synthese des alcenes: la reaction de Wittig en milieu heterogene // *Inf. Chim.* - 1987. - N 287. - P. 217-221.
59. Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A. A simplified Wittig synthesis using solid/liquid transfer processes. III. The use of a protic solvent for the preferential synthesis of E-alkenes // *Synth. Commun.* - 1982. - 12, N 14. - P. 1115-1120.
60. Deng Yanneng, Li Handong, Wu Wenlin, Tan Zhongjia, Hu Xufang, Xu Hansheng // *J. Wnhan Univ. (Natur. Sci. Ed.)*. - 1987. - N 4. - P. 129-132.
61. Колдобский Г.И., Островский В.А., Осипова Т.Ф. Межфазный катализ в химии гетероциклических соединений // *Химия гетероцикл. соединений*. - 1983. - № II. - С. 1443-1459.
62. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. - М.: Мир, 1971. - С. 195-249.
63. Yamataka H., Nagareda K., Takai Y., Sawada M., Hanafusa T. Mechanistic study of the Wittig reaction of benzophenone with a nonstabilized ylide // *J. Org. Chem.* - 1988. - 53, N 16. - P. 3877-3879. ✓
64. Piskala A., Rehan A.H., Schlosser M. Wittig-Reaktion von Triphenylphosphonio-Alkyliden mit substituierten Benzaldehyden: Hammett-Beziehung und teilweise Reversibilitat der Addukt-Bildung // *Collect. Czech. Chem. Commun.* - 1983. - 48, N 12. - P. 3539-3551.
65. Reitz A.B., Maryanoff B. Reversibility of a Wittig intermediate derived from a triphenylphosphonium ylide and an aliphatic aldehyde // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1984. - N 23. - P. 1548.

- diolate derived from a triphenylphosphonium ylide and an aliphatic aldehyde // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1984. - N 23. - 1548.
67. Потапов В.М. Стереохимия. - М.: Химия, 1988. - С. 280-281.
68. Maryanoff B.E., Reitz A.B., Inners R., Almond H., Whittle R., Olofson R. Stereochemistry and mechanism of the Wittig reaction. Diastereomeric reaction intermediates and analysis of the reaction course // J. Amer. Chem. Soc. - 1986. - 108, N 24. - P. 7667-7678.
69. Maryanoff B.E., Reitz A.B., Duhl-Emswiler B. Stereochemistry of the Wittig reaction. Effect of nucleophilic groups in the phosphonium ylide // J. Amer. Chem. Soc. - 1985. - 107, N 1. - P. 217-226.
70. Maryanoff B.E., Reitz A.B. The Wittig reaction of non-stabilized phosphorus ylides and aromatic aldehydes. Studies on erythro and threo β -hydroxyphosphonium salts and the promotion of stereochemical drift by synergism between diastereomers // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 38. - P. 4587-4590.
71. Vedejs E., Marth C.F. Mechanism of the Wittig reaction: the role of substituents at phosphorus // J. Amer. Chem. Soc. - 1988. - 110, N 12. - P. 3948-3958.
72. McEwen W.E., Cooney J.V. Role of the throughspace 2p-3d overlap effect in the Wittig reaction // J. Org. Chem. - 1983. - 48, N 7. - P. 983-987.
73. Maryanoff B.E., Reitz A.B., Duhl-Emswiler B. Stereochemical observations on the Wittig reaction of oxido phosphonium ylides with aldehydes // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24, N 24. - P. 2477-2480.

74. Abell A.D., Doyle I.R., Massy-Westropp R.A. The Wittig reaction with glutaric and succinic anhydrides // Austral. J. Chem. - 1982. - 35, N 11. - P. 2277-2287.
75. Margaret M.K., Livain B. Neighbouring group effects on regioselectivity of Wittig reactions with maleic anhydrides // Tetrahedron Lett. - 1988. - 29, N 29. - P. 6203-6206.
76. Gupta K.C., Pathak P.K., Saxena B.K., Srivastava N. A stereoselective synthesis of olefins by a new semi-stabilized phosphonium ylide // Indian J. Chem. - 1986. - B25, N 2. - P. 196-198.
77. Vedejs E., Marth C.F. DBP ylides: Wittig reagents for synthesis of E-alkenes from aldehydes // Tetrahedron Lett. - 1987. - 28, N 30. - P. 3445-3448.
78. Pietrusiewicz K., Monkiewicz J. Anionic activation of stabilized ylides. A highly Z-stereoselective Wittig reaction of (3-ethoxycarbonyl-2-oxopropylidene)triphenylphosphorane with aliphatic aldehydes // Tetrahedron Lett. - 1986. - 27, N 6. - P. 739-742.
79. Наумов В.А., Вилков Л.В. Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. - М.: Наука, 1986. - С. 114-121.
80. Броварец В.С., Лобанов О.П., Драч Б.С. Синтезы 2,5-замещенных азолов на основе (2,2-дихлор-1-амиламинovinил)трифенилфосфоний хлоридов // Журн. общ. химии. - 1983. - 53, вып. 9. - С. 2015-2020.
81. Смольй О.Б., Броварец В.М., Драч Б.С. Замещенные метилфосфониевые соли с имидоилхлоридной группировкой // Там же. - 1986. - 56, вып. 12. - 2802-2803.
82. Смольй О.Б., Броварец В.С., Драч Б.С. Взаимодействие хлористого ^N-(трифенилфосфониометил)бензимидаилхлорида с роданидом натрия // Там же. - 1987. - 57, вып. 9. - С. 2145-2146.

83. Смольй О.Б., Броварец В.С., Драч Б.С. Взаимодействие I-ацил-амино-2-хлорэтирилтрифенилфосфоний хлоридов с бензамидином и его аналогами // Там же. - 1989. 59, вып. 8. - С. 1766-1768.
84. Hoige P., Khoshdel E., Waterhouse J. Preparation of some polymer-supported crown ethers and their use as phase-transfer catalysts // J. Chem. Soc., Perkin Trans 1. - 1984. - N 11. - P. 2451-2455.
85. Магдесиева Н.Н., Човникова Н.Г., Горяченкова О.В. Синтезы на основе илид-соли содержащей группы Ph_3P^+ и Pu^+ в положении 1,3. // Журн. орган. химии. - 1984. - 20, вып. 10. - С. 2104-2108.
86. Nicolaides D.N., Tsakalidou E.C., Hatziantoniou C.T. One-pot synthesis of furano- and thieno [3,4-d] thiepines via bis-wittig reactions // J. Heterocycl. Chem. - 1982. - 19, N 5. - P. 1243-1244.
87. Crenshaw M., Capuano L., Tiesch T., Schramm V., Hiller W. Reaktionen mit Allylidenphosphoranen, IV. Einfache Synthese von Cyclopentadienenonen (Cyclonen) // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 8. - S. 2785-2789.
88. Kahluwalia V., Mehta V., Khanduri C. Syntheses of 7-ethoxy-3,4-dimethylcoumarin & 5-methoxy-4-methylcoumarin // Indian J. Chem. - 1988. - 27, N 1. - P. 68-69.
89. Hamper B.C. Direct synthesis of β -ketomethylenetriphenylphosphoranes from readily available phosphonium salts // J. Org. Chem. - 1988. - 53, N 23. - P. 5558-5562.
90. Волконский А.Ю., Мысов Е.И., Рохлин Е.М. Ангидриды и галоген-ангидриды перфторкарбоновых кислот в реакции Виттига. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - №6. - С. 1356-1367.

91. Leroy J., Wakselman C. Synthesis of alkenyl fluoromethyl ketones via a phosphorus ylid // *Synthesis*. - 1982. - N 6. - P. 496-497.
92. Gavina F., Luis S.V., Ferrer P., Costero A.M., Marco J. A Wittik - like synthesis of 1,1-di-jodoalkenes // *J. Chem. Res. Synop.* - 1986. - N 9. - P. 330-331.
93. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б. Галогенирование илидов фосфора тетрагалогенидами метана // *Журн. общ. химии*. - 1988. - 58, вып. 2. - С. 491-492.
94. Приценко А.А., Громов А.В., Лузиков Ю.Н., Лашко Э.И. Хлорзамещенные илиды фосфора // *Журн. общ. химии*. - 1985. - 55, вып. 5. - С. 1194-1196.
95. Несмеянов Н.А., Микульшина В.В., Харитонов В.Г. Петровский П., Реутов О.А. Взаимодействие йодистого аллилтрифенилфосфония с аминами // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* - 1989. - N 5. - С. 1182-1185.
96. Benn R., Mynott R., Richter W.J., Schroth G. Reactions of vinylphosphiranes with methylenetrimethylphosphorane // *Tetrahedron*. - 1984. - 40, N 17. - P. 3273-3276.
97. Minami T., Yamanouchi T., Tokumasa S., Hirao I. The reaction of butadienylphosphonates with a oxosulfonium ylide, phosphonium ylides, and ketone enolates // *Bull. Chem. Soc. Jap.* - 1984. - 57, N 8. - P. 2127-2131.
98. Ядмирский К.Б., Синявская Э.И., Цимбал Л.В., Аладжева И.М., Леотьева И.В., Кабачник М.И. Взаимодействие Ионов Li , $Co(II)$ и $Cu(II)$ с некоторыми фосфорил- и ацилзамещенными метилентрифенилфосфоранами // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* - 1988. - N 9. - С. 2094-2102.

99. Allen D.W. Phosphines and Phosphonium salts // Organophosph. Chem. Vol. - 16. - London, - 1986.
100. Schmidlaur H., Zubill Chr., Neugebauer D., Müller G. Addition der schweren Chalkogen-Atome und Halogenoniumlonen an Carbodiphosphorane // Z. Naturforsch. - 1985. - B40, N 10. - S. 1293-1300.
101. Appel R., Schmitz R. Versuche zur Synthese von Methylenphosphonium - Kationen aus P-Chlormethylenphosphoranen // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 10. - S. 3521-3523.
102. Nonnenmacher A., Mayer R., Plieninger H. Hochdruckversuche. XII. Über die Anwendung von hohem Druck bei Wittig. Reaktionen mit resonanzstabilisierten yliden // Liebigs Ann. Chem. - 1983. - N 12. - P. 2135-2140.
103. Dauben W.G., Takasugi J.J. Organic reactions at high pressure, Wittig reaction of hindered ketones with nonstabilized ylides // Tetrahedron Lett. - 1987. - 28, N 38. - P. 4377.
104. Galli R. (α -Haloalkyl)phosphonium salts and sulfur nucleophiles : a new type of reaction mechanism // J. Org. Chem. - 1987. - 52, N 24. - P. 5349-5356.
105. Арнольд З., Край В., Крыталь Г.В., Яновская Л.А. Реакция Виттига с арилиденмалоновыми диальдегидами // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - № 2. - С. 457-459.
106. Attanasi O.A., Filippone P., Santeusanio S. Conjugated azoalkenes. Part VI. α -Olefinated carbonyl derivatives by treatment of azoalkenes with carbomethoxymethylene triphenylphosphorane // Tetrahedron Lett. - 1988. - 29, N 45. - P. 5787-5788.
107. Nevett C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part XXII. // J.

- Chem. Soc. - 1940. - N 2. - P. 293-303.
108. Buu-Hoi, Cagniant P. Condensed aromatic rings. I. Synthesis of 4-methylphenalana // Chem. Abstr. - 1944. - 38. - P. 3643.
109. Ried W., Bodem H. Trimethylnaphthaline durch Chlormethylierung von Dimethylnaphthalinen // Chem. Ber. - 1958. - 91, N 6. - S. 1354-1356.
110. Okano T., Iwahara M., Suzuki T., Konishi H. // Chem Lett. - 1986. - N 9. - P. 1467-1470.
111. Lock G., Walter E. Über die Chlormethylierung des Naphtalins und die Verwendung des 1,5-Di-chlormethylnaphthalins zur Synthese polycyclischer Ringsysteme, I Mitteilung // Ber. - 1942. - 75, N 10. - S. 1158-1163.
- II2. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. - М.: ИЛ, 1963. - 568 с.
- II3. Комбридж Дж. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии. - М.: Мир. - 1982. - С. 643-647.
- II4. Horn D., Warren F. Chloromethylation of 1- and 2-Chloronaphthalenes // J. Chem. Soc. - 1946. - N 1. - P. 144.
- II5. Позднякович Ю.В. Новый способ получения 1,5-диметилнафталина // Журн. общ. химии. - 1981. - 17, вып. 7. - С. 1559.
- II6. Роберто Дж., Касерио М. Основы органической химии. - М.: Мир. - 1967. - С. 164.
117. Russell G., Weiner S. Methylation of Aromatic Hydrocarbons by Dimethyl Sulfoxide in the Presence of Base // J. Org. Chem. - 1966. - 31, N 1. - P. 248-251.
118. Beeckwith A.L.J., Waters W. A. Wittig reactions of ylide anions derived from stabilised ylides // J. Chem. Soc. - 1986. - P. 1108.

119. Sieglits A., Marx R. Über die Einwirkung Grignarscher Verbindungen auf Anthron // Ber. - 1923. - 56, N 7. - P. 1619.
120. Marcus E., Fitzpatrick J.T. (Aminoalkyl)pyrenes // J. Org. Chem. - 1960. - 25, N 2. - P. 199-202.
121. Клар Э. Полициклические углеводороды. - М.: Химия, 1971. - т. I. - С. 291.
122. Там же. - т. I. - С. 291.
123. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. - Л.: Химия, 1976. - С. 34.
124. Скороходова Т.С., Иванов Г.Н., Лукьянов В.И., Юрьев Ю.Г. // Нефтехимия. - 1979. - 19. - С. 839.
125. Бартлон Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. - М.: Мир, 1978. - С. 342.
126. Винюкова Г.Н. Химия красителей. - М.: Химия, 1979. - С. 254.
127. Емельянов А. Г. Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. - М. - 1971. - С. 35.
128. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. - М.: Мир, 1977. - С. 40.
129. Becker K.B. Synthesis of stilbenes // Synthesis (BRD). - 1983. - N 5. - S. 341-368.
130. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. - М.: Химия, 1984. - 254 с.
131. Hetcher J.J., Stegrist A.E. Advances in Heterocyclic Chemistry - 1974. - N 23. - C. 171.
132. Greetz J.P., Martin R.H. Applications de la reaction de Wittig a la synthese de 1,2-diarylethylenes symétriques et asymétriques // Bull. Soc. Chim. Belg. - 1960. - 69, N 12. - P. 563-569.

133. Dufahl G., Lorenz D., Schnitt G. Zur Stereochemie der Wittig - Reaktion // J. pr. Chem. - 1964. - 23, N 34. - S. 143-148.
134. Martin R.H., Schurter J.J. Studies in the helicene Series. Structural determinations using deuterium labelling combined with ^{13}C -NMR spectroscopy // Tetrahedron. - 1972. - 28, N 6. - P. 1749-1758.
135. Temari R.S., Gupta K.C. Stereoselective Carbonyl Olefination Using Semistabilized Phosphonium ylides: Synthesis of trans-1-Aryl-2-(9-anthryl)ethylenes // Indian J. Chem. - 1978. - 16B, N 8. - P. 665-667.
136. Боев В.И., Домбровский А.В. Применение двухфазных систем в синтезах производных ферроцена // Журн. общ. химии. - 1980. - 50, N 1. - С. 121-125.
137. Kendurkar P.S., Tewari R.S. Studies on ylides: carbonyl olefination with p-chlorobenzylidenetriphenylphosphorane // Z. Naturforsch. - 1973. - 286, N 7-8. - P. 475-477.
138. Bonrguel M. Absolute Asymmetrie Synthesis. // Bull. Soc. chim. - 1929. - N 45. - P. 1067.
139. Tsuge O., Tashiro M., Shikai J. Studies of Acenaphthene Derivatives. XVI. The Wittig Reaction with Acenaphthenequinone // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1969. - 42, N 1. - P. 181-185.
140. Bestmann H.J., Lang H.J., Distler W. Eine Synthesemöglichkeit für Acridiniumbetaine // Angew. Chem. - 1972. - 84, N 2. - S. 65.
141. Schweizer E. E., Goff S., Murray W.P. Reactions of Phosphorus Compounds. 37. Preparation of β - Iminopropyl- and β - Aminopropenyltriphenylphosphonium Bromides and the Use the Latter in Heterocyclic Synthesis // J.Org. Chem. - 1977.

- 42, N 2. - P. 200-205.
- I42. Вольева В.Б., Новикова И.А., Остапенко-Свешникова Г.Д., Белостоцкая И.С., Ерлов В.В. Пространственное подавление реакции Виттига в ряду ди-трет.бутил-о-бензохинонов // Изв. АН СССР. - 1980. - 50, № 10. - С. 2416-2417.
- I43. Листван В.Н. В кн.: Юбилейная конференция по химии фосфорорганических соединений, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Тезисы докладов. - 1977. - К. - С. 214.
- I44. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных. - М.: Химия, 1983. - 296 с.
145. Scharf H.D., Weitz K. Synthese von Anthrachinonyl-methano-sulfonsäuren als katalysatoren für photoredoxreaktionen // Tetrahedron. - 1979. - 35, N 19. - P. 2263-2367.
- I46. Листван В.Н., Коваленко С.В. п-Бензофенонилметилентрифенил-фосфоран и его применение для получения непредельных производных бензофенона по реакции Виттига // Журн. общ. химии. - 1980. - 50, № 7. - С. 1523-1528.
147. Bestmann H.J., Arnason B. C-acylierung von Phosphin-alkynen. Ein neuer Weg zur Synthese von Ketonen // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 6. - P. 1513-1526.
148. Bestmann H.J., Geismann Ch. Reaktionen mit Phosphinalkyl-
nen. XXXIV. Neue Synthese von β -Ketocarbonsäureesten // J. Liebigs Ann. Chem. - 1977. - N 2. - S. 282-287.
149. Bestmann H. J., Schulz H. Neue Synthese von Carbonsäure aus Phosphinalkyl-
nen // J. Liebigs Ann. Chem. - 1964. - 674. - S. 11-17.
150. Gough S. T.D., Trippett S. A New Synthesis of Acetylenes.

- Part III. Diacetylenes // J. Chem. Soc. - 1964. - N 1. - P. 543.
151. Markl G. Synthese von α,β -Acetylen-carbonsäuren durch in-
termolekulare Wittig-Reaktion // Chem. Ber. - 1961. - 94,
N 11. - P. 3005-3010.
152. Chopard P.A., Searle R.J., Devitt F.H. The Reaction of Stab-
le Phosphoranes with Acid Anhydrides. A New Synthesis of
Acetylenic Ketones // J. Org. Chem. - 1965. - 30, N 4. - P.
1015-1019.
153. Akiyama S., Nakasyuji K., Nakagawa N. Linear Conjugated
Systems Bearing Aromatic Terminal Groups. IV. The Syntheses
of Some Diarylacetylenes // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971.
- 44, N 8. - P. 2231- 2235.
154. Braga A.L., Comasseto J.V., Petragnani N. An Intramolecular
Wittig Reaction Leading to Protected Terminal Acetylenes //
Synthesis (BRD). - 1984. - N 3. - P. 240-243.
155. Kobayashi Y., Yamashita T., Takahashi K., Kuroda H., Kuma-
daki Y. Studies on organic fluorine compounds. XVII. Synthe-
sis and reactions of phenyltrifluoromethylacetylenes //
Chem. and Pharm. Bull. - 1984. - 32, N 11. - P. 4402-4409.
156. Zbiral E., Rasberger M. Reaktionen mit phosphororganischen
verbindungen - XV. Oxydationen von β -oxoalkylenphosphora-
nen mit KMnO_4 und OsO_4 - eine elegante Synthese von 1,2-Di-
ketonen // Tetrahedron. - 1968. - 24, N 6. - P. 2419-2423.
157. Bestmann H.J., Kumar K., Kisielewski L. Eine Aufbausequenz
für Acetylene aus Carbon-Säurechloriden und Phosphonium -
Yliden über 1,2-Diketone // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 6.
- S. 2378-2382.
158. Doleschall G. A Convenient Method for the Synthesis of 2-Oxo-

- alkylidenetriphenylphosphoranes // Synthesis (BRD). - 1981. - N 6. - S. 478-480.
159. Buzzetti F., Barbugian N., Garmelo G.A. General method for the synthesis of chiral 2-Oxoalkylidenetriphenylphosphoranes // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24. - P. 2505-2507.
160. Strzeleska H. Nouvelles synthèses des noyaux pyraniques à partir des acylmethylenetriphenylphosphoranes // Ann. Chim. - 1966. - 1, N 5-6. - P. 201-220.
161. Мороз А.А., Будзинская И.А., Мамедов Т.З. Ацетиленовая конденсация как метод синтеза этилантрахинонов // Журн. орган. химии. - 1982. - 18, вып. 7. - С. 1472-1475.
162. Zeliger H.J., Snyder J., Bestmann H.J. Ylide Structure III. Conformational immobility of cis-ketotriphenylphosphoranes // Tetrahedron Lett. - 1970. - N 38. - P. 3313-3316.
163. Brittain J.M., Jones R.A. Phosphonium salts and phosphoranes - VI. ^{31}P NMR Spectra of Acylmethylenephosphoranes // Tetrahedron. - 1979. - 35, N 9. - P. 1139-1144.
164. Несмеянов Н.А., Харитонов В.Г., Реброва О.А., Петровский П.В., Реутов О.А. Z,E-Изомеризация алкоксипропенилфосфониевых солей под действием нуклеофилов // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1988. - 58, N 2. - С. 456-459.
165. Martin D., Niels H. Reaktionen von Bromcyan und Cyansäureestern mit carbanionenaktiven Phosphorverbindungen // Chem. Ber. - 1967. - 100, N 1. - P. 187-195.
166. Hahn F., Zimnicki J. Badanie zależności pomiędzy barwą i budową związków organicznych. II. Synteza i właściwości pochodnych 1,4-dwuwinylo-naftalenu // Roczn. Chem. - 1970. - 44, N 1. - P. 115-120.

167. Everett J.L., Kon G.A. 1-Phenyl-2-naphtyl- and 1,2- Dinaphthyl- ethylenes // J. Chem. Soc. - 1948. - N 12. - P. 1601.
168. Badger G.M. The Synthesis of Growth-inhibitory Polycyclic Compounds. Part III. // J. Chem. Soc. - 1941. - N 3. - P. 535-536.
169. Малкис Л.Я., Шубина Л.В., Нагорная Л.Л. Синтез 9-антрьельных производных этилена // Журн. орган. химии. - 1965. - I, вып. 3. - С. 587-589.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Физические константы фосфонических солей (31-40) $[\text{Ar}-\text{CH}_2\text{P}(\text{H})_3]$ 01- Таблица 2.1.

Исходные нафталин и его производные	Место вступления группы CH_2Cl	Соединение	Ar	Выход, %	Т. пл., °C
I	2	3	4	5	6
Нафталин	I	31	I-Нафтил	74	315
I-Метилнафталин	4	32	4-Метил-I-нафтил	76	244
2-Метилнафталин	I	33	2-Метил-I-нафтил	97	290
I,2-Диметилнафталин	4	34	3,4-Диметил-I-нафтил	78	278-279
I,3-Диметилнафталин	4	35	2,4-Диметил-I-нафтил	95	270
I,4-Диметилнафталин	2	36	I,4-Диметил-2-нафтил	75	295-296
I,8-Диметилнафталин	4	37	4,5-Диметил-I-нафтил	88	252/253
I,2,4-Триметилнафталин	3	38	I,3,4-Триметил-2-нафтил	76	270 (разл.)

Продолжение таблицы 2.1.

I	2	3	4	5	6
I-Хлорнафталин	4	39	4-Хлор-I-нафталин	75	310 (разл.).
2,6-Ди-трет-бутил-нафталин	4,8	40 ^a		84	370 (разл.).

П р и м е ч а н и е. $\left[\text{Ar-SiH}_2-\text{P}(\text{R})_3 \right] \text{Cl}^-$ = 1,5-бис(хлоридотрифенилфосфониметил)-3,7-ди-трет-бутилнафталин (40).

Таблица 2.2.

Данные элементного анализа и ГМР спектров фосфониевых солей (31-40) $[\text{Ar-CH}_2\text{PPh}_3]^+ \text{Cl}^-$

Соединение	Найдено, % Cl	Формула	Вычислено, % Cl	ГМР-спектры, δ , м. д.
1	2	3	4	5
31	7.84	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClP}$	8.08	5.58 д (2H, $-\text{CH}_2$), 7.11-8.15 м (2H, ароматич. протоны)
32	8.04	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{ClP}$	7.84	2.56 с (3H, $-\text{CH}_3$), 5.70 д (2H, $-\text{CH}_2$), 7.00-7.90 м (2H, ароматич. протоны)
33	7.89	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{ClP}$	7.84	2.02 с (3H, $-\text{CH}_3$), 5.72 д (2H, $-\text{CH}_2$), 7.12-7.79 м (2H, ароматич. протоны)
34	7.43	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{ClP}$	7.59	
35	7.56	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{ClP}$	7.59	
36	7.67	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{ClP}$	7.59	1.89 с (3H, $-\text{CH}_3$), 2.35 с (3H, $-\text{CH}_3$), 5.54 д (2H, $-\text{CH}_2$), 7.29-8.00 м (2H, ароматич. протоны)
37	7.45	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{ClP}$	7.59	2.85 с (6H, 2 CH_3), 6.26 д (2H, $-\text{CH}_2$), 6.78-7.87 м (2H, ароматич. протоны)
38	7.33	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{ClP}$	7.37	1.89 с (3H, $-\text{CH}_3$), 2.12 с (3H, $-\text{CH}_3$), 2.36 с (3H, $-\text{CH}_3$), 5.58 д (2H, $-\text{CH}_2$), 7.37-8.11 м (19H, ароматич. протоны)

Продолжение таблицы 2.2.

I	2	3	4	5
39	7.39	$C_{29}H_{23}Cl_2P$	7.49	5.64 д (2H, $-CH_2-$), 6.93-8.11 м (2H, ароматич. протоны)
40	8.04	$C_{56}H_{56}Cl_2P_2$	8.23	0.80 с (18H, CH_3), 5.92 д (4H, $2CH_2$), 7.12-8.03 м (34H, ароматич. протоны)

№ фосфониевой соли	Полученные метиларены	№ метиларена	Выход, %	ЯМР-спектры, δ , м. д.
I	2	3	4	5
31	I-Метилнафталин	42	75	2.62 с (3H, CH_3), 7.10-8.15 м (7H, ароматич. протоны)
32	I,4-Диметилнафталин	43	70	2.67 с (6H, 2CH_3), 7.00-8.10 м (6H, ароматич. протоны)
33	I,2-Диметилнафталин	44	80	2.02 с (3H, CH_3), 2.54 с (3H, CH_3), 7.30-7.65 м (2H, ароматич. протоны), 7.73-8.15 м (4H, ароматич. протоны)
34	I,2,4-Триметилнафталин	45	83	2.43 с (3H, CH_3), 2.56 с (3H, CH_3), 2.62 с (3H, CH_3), 7.13 с (1H, ароматич. протон), 7.33-7.58 м (2H, ароматич. протоны), 7.85-8.10 м (2H, ароматич. протоны)
35	I,2,4-Триметилнафталин	45	78	— — — — —
36	I,2,4-Триметилнафталин	45	76	— — — — —
37	I,4,5-Триметилнафталин	46	85	2.62 с (3H, CH_3), 2.88 с (3H, CH_3), 2.92 с (3H, CH_3), 7.03-7.96 м (5H, ароматич. протоны)

I	2	3	4	5
38	1,2,3,4-Тетраметил- нафталин	47	74	2.43 с (6H, 2CH ₃), 2.62 с (6H, 2CH ₃), 7.35-7.52 м (2H, ароматич. протоны), 7.95-8.11 м (2H, ароматич. протоны)
39	1-Хлор-4-метил- нафталин	48	62	2.63 с (3H, CH ₃), 7.12-8.16 м (6H, ароматич. протоны)
40	1,5-Диметил-3,7-ди- трет-бутилнафталин	49	95	1.41 с (18H, 6CH ₃), 2.70 с (6H, 2CH ₃), 7.39 с (2H, ароматич. протоны), 7.74 с (2H, ароматич. протоны)
51	9-Метилфенантрен	52	85	2.70 д (3H, CH ₃), 7.39-8.11 м (9H, ароматич. протоны)
52	9-Метилантрацен	57	86	3.06 с (3H, CH ₃), 7.31-8.40 м (9H, ароматич. протоны)

Выходы, т. пл., С и данные ИК спектров диарилэтиленов (58-70) $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ Таблица 3.1.

Соединение	Ar (фосфониевая соль)	Ar (альдегид)	Измер	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	ИК-спектры, cm^{-1} =C-H
I	2	3	4	5	6	7
58	$4-\text{ClC}_6\text{H}_4$	I-Нафтил	II	60 ^b	95-96 (97 [166])	970
59	$4-\text{ClC}_6\text{H}_4$	9-Антрил	II	56	175,5-176 (133-136 [135])	977
60	9-бенантрил	$4-\text{ClC}_6\text{H}_4$	II	64 ^b	157	970
61 ^a	2-Нафтил	I-Нафтил	II	35	188-189 (192 [167])	962
61 ^b	2-Нафтил	I-Нафтил	II	27	107 (103 [168])	
62 ^a	2-Нафтил	2-Нафтил	II	34	257-258	953
62 ^b	2-Нафтил	2-Нафтил	II	40	104-105	946
63 ^a	3,4-Диметил- I-нафтил	I-Нафтил	II	45	144	971
63 ^b	3,4-Диметил- I-нафтил	I-Нафтил	II	30	103	943

1	2	3	4	5	6	7
64	4-Метил-1-нафтил	1-Нафтил	в	70	112	973
65	9-Фенантрин	Ph	в	80 ^б	117-118	957
66	4-ОН-9-Фенантрин	9-Антрин	в	75	164,5 (150-151 [135])	972
67	4-ОСН-9-Фенантрин	1-Пиренил	в	65 ^б	157,5	963
68	Ph	1-Пиренил	в	70 ^б	156	949, 972
69	9-Фенантрин	1-Нафтил	в	84 ^б	177-178	974
70	2-Нафтил	9-Антрин	в	73 ^б	182 (175 [169])	976

Примечание. а В скобках приведены т. пл., °С, по литературным данным.

б Указан выход продукта с учетом изомеризованного.

Таблица 3.2.

Аналитические данные диарилэтиленов (58-70) Ar-CH=CH-Ar

Соединение	Найдено, %	Формула	Вычислено, %
58	Cl 13.33, 13.27	$C_{18}H_{13}Cl$	Cl 13.39
59	Cl 11.46, 11.23	$C_{22}H_{15}Cl$	Cl 11.27
60	Cl 11.48, 11.28	$C_{22}H_{15}Cl$	Cl 11.27
61 ^a	C 94.14, 94.00 H 5.63, 5.52	$C_{22}H_{16}$	C 94.25 H 5.75
61 ^b	C 94.15, 94.11 H 5.67, 5.80	$C_{22}H_{16}$	C 94.25 H 5.75
63 ^a	C 93.08, 93.34 H 6.72, 6.52	$C_{24}H_{20}$	C 93.46 H 6.54
63 ^b	C 93.28, 93.76 H 6.47, 6.74	$C_{24}H_{20}$	C 93.46 H 6.54
64	C 93.45, 93.52 H 6.02, 6.22	$C_{23}H_{18}$	C 93.84 H 6.16
65	C 94.38, 94.15 H 5.69, 5.78	$C_{22}H_{16}$	C 94.25 H 5.75
66	C 93.23, 93.12 H 6.28, 6.11	$C_{23}H_{18}$	C 93.23 H 6.16
67	Cl 10.72, 10.38	$C_{24}H_{15}Cl$	Cl 10.46
68	C 94.92, 94.68 H 5.12, 5.27	$C_{24}H_{16}$	C 94.70 H 5.30
69	C 94.89, 94.50 H 5.37, 5.44	$C_{26}H_{18}$	C 94.51 H 5.49
70	C 94.43, 94.47 H 5.53, 5.46	$C_{26}H_{18}$	C 94.51 H 5.49

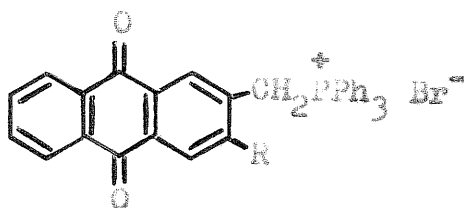
Таблица 3.3.

Данные ПМР спектров диарилэтиленов (60, 62^б, 66-68) Ar-CH=CH-Ar'

Соединение	ПМР-спектры, δ , м. д.
60	6.96-8.82 м (14H, ароматич. протоны и -CH=), 7.11 д (1H, -CH=), J_H (-CH=CH-) = 16.1 Гц.
62 ^б	6.90 с (2H, -CH=CH-), 7.21-8.00 м (14H, ароматич. протоны).
66	2.40 с (3H, CH ₃), 6.88 д (1H, -CH=), 7.20-7.60 м, 7.91-8.11 м, 8.23-8.45 м (13H, ароматич. протоны), 7.63 д (1H, -CH=), J_H (-CH=CH-) = 17.1 Гц.
67	7.36-9.12 м (15H, ароматич. протоны и -CH=CH-).
68	7.36-9.12 м (15H, ароматич. протоны и -CH=CH-)

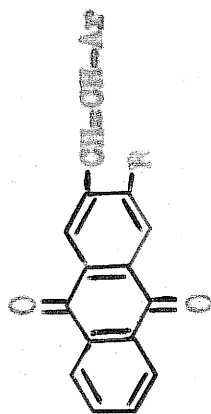
Таблица 3.4.

Данные ПМР и ИК спектров фосфониевых солей (75а-в)



Соединение	ИК-спектры, см ⁻¹ , ν (C=O)	R	ПМР-спектры, δ , м. д.
75а	1678	H	5.67 д (2H, -CH ₂), 7.14-8.31 м (22H, ароматич. протоны)
75б	1680	CH ₃	2.02 с (3H, CH ₃), 5.63 д (2H, -CH ₂), 7.49-7.97 м (19H, ароматич. протоны), 8.05-8.28 м (2H, ароматич. протоны)
75в	1680	F	5.84 д (2H, -CH ₂), 7.47-8.31 м (21H ароматич. протоны)

Таблица 3.5.

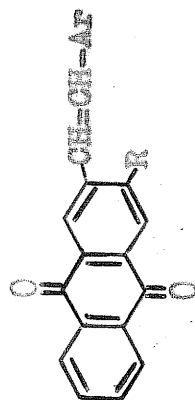
Выходы, т. пл., σ и данные ИК спектров 3-*R*-2-(2-арилэтенил)антрахионов (77-85)

Соединение	<i>R</i>	Ar	Метод синтеза	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	ИК-спектры, cm^{-1}	
						$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{H})$
77	H	Ph	A	85	193	1670	970
78	H	3-O ₂ NC ₆ H ₄	B	92	275	1680	964 ^a
79	H	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	B	94	232	1682	965
80	H	2-OH-3,5-Cl ₂ C ₆ H ₂	B	52 ^b	256-257	1683	967 ^b
81	H	3-Пиридил	B	77	233	1685	980
82	H	5-Бромфурил	B	54 ^b	181-182	1680	980
83	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	A	72	190	1680	963 ^г
84	CH ₃	5-Бромфурил-2	B	60 ^b	220 (разл.)	1675	972
85	г	4-FC ₆ H ₄	A	80	206	1685	967

Примечание. а $\nu(\text{NO}_2)\text{cm}^{-1}$: 1357 о.с., 1540 с. б Выделен Е-изомер без изомеризации. в $\nu(\text{OH})$ 3370-3420 cm^{-1} . г $\nu(\text{OCN})$ cm^{-1} : 1038 ср., 1280 о.с., 2845 сл.

Данные ГМР спектров и элементного анализа
3-*R*-2-(2-арилэтенил)антрахинонов (77-85)

Таблица 3.6.



Соединение	Найдено, %	Формула	Вычислено, %	ГМР-спектры, δ , м.д.
77	C 84.42, 84.31 H 4.56, 4.68	$C_{22}H_{14}O_2$	C 85.14 H 4.56	7.14-7.64 м (8H, ароматич. протоны и -CH=CH-)
78	N 3.78, 3.81	$C_{22}H_{13}NO_4$	N 3.94	7.80-8.60 м (23H, ароматич. протоны и -CH=CH-)
79	Cl 18.35, 18.42	$C_{22}H_{12}Cl_2O_2$	Cl 18.70	7.26-8.52 м (12H, ароматич. протоны и -CH=CH-)
80	Cl 17.63, 18.00	$C_{22}H_{12}Cl_2O_3$	Cl 17.94	7.38-8.52 м (12H, ароматич. протоны и -CH=CH-)
81	N 4.46, 4.63	$C_{21}H_{13}NO_2$	N 4.50	7.71-8.83 м (12H, ароматич. протоны и -CH=CH-), 9.10 с (1H, ароматич. протон)
82	Br 21.39, 21.19	$C_{20}H_{11}BrO_3$	Br 21.07	
83	C 82.30, 82.42 H 4.91, 5.02	$C_{24}H_{18}O_3$	C 81.34 H 5.12	
84	Br 20.07, 20.18	$C_{21}H_{13}BrO_3$	Br 20.32	2.59 с (3H, CH_3), 6.44-8.30 м (10H, ароматич. протоны и -CH=CH-).
85	F 16.92, 17.10	$C_{22}H_{12}F_2O_2$	F 10.97	

Таблица 4.1.

Выходы, т. пл., °С и данные ИК спектров ацилированных фосфоранов



Соединение	Выход, %	Т. пл. (с разл.), °С	ИК-спектры, см ⁻¹ [ν(C=O) в $\text{P}=\text{C}=\text{C}-\text{O}$]
I	2	3	4
90	50	228 (CCl ₄ - гексан)	1530-1540 ^{a,б}
91	65	190-191 (этанол)	1510 ^в
92	62	192-193 ^г (этанол)	
93	70	216 (этанол)	1515 ^д
94	35	199 (этанол)	1640 ^е
95	46	189-190 (бензол-гексан)	1540-1550 ^{a,ж}
96	60	194-195 (этанол)	1515
97	63	223 (бензол)	1510 ^з
98	70	205-206 (этанол)	1510
99	67	202-203 (бензол-гексан)	1525
100	50	210-211 (CCl ₄ - гексан)	1520 ^{и,к}
101	80	197-198 (этанол)	1520 ^л

Продолжение таблицы 4.1.

1	2	3	4
I02	60	209-210 (CCl ₄ - гексан)	1515 ^{К,М}
I03	52	212-213 (CCl ₄ - гексан)	1510
I04	45	210 (бензол - гексан)	1520 ^{К,Н}

П р и м е ч а н и е. ^а Маскируется полосой группы NO₂.
^б ν_s (NO₂) 1370, ν_{as} 1540. ^в ν_s (NO₂) 1325, 1350, ν_{as} 1540.
^г Литературные данные: т. пл. 192-194 °C [147]. ^д ν (C=O в COOCH₃) 1720, ν (C-O) 1275, 1185. ^е ν (C-O) 1285. ^ж ν_s (NO₂) 1365, ν_{as} 1550. ^з ν (C=O в COOCH₃) 1730, ν (C-O) 1290. ^и ν_s (NO₂) 1365.
^к ν_{as} перекрывается полосой группы C=O. ^л ν (C=O бензофенона) 1670. ^м ν_s (NO₂) 1355. ^н ν_s (NO₂) 1345.

Таблица 4.2.

Аналитические данные ацилированных фосфоранов (90-104) $\text{R}_2\text{P}=\text{O}(\Delta\text{r})-\text{OOR}$

Соединение	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
	C	H	Cl, N, P		C	H	Cl, N, P
90	66.76	3.82	Cl 12.21	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{P}$	67.38	3.89	Cl 12.43
91	70.93	4.10	P 5.66	$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$	70.33	4.24	P 5.67
92	84.73	5.36	P 6.62	$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{OP}$	84.19	5.52	P 6.78
93	75.26	4.81	P 6.12	$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$	76.18	5.00	P 6.14
94	79.51	5.95		$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$	80.99	5.74	
95	61.03	3.56	Cl 21.32	$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{NO}_3\text{P}$	60.67	3.39	Cl 21.71
96.	78.85	4.91	P 6.08	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$	79.67	4.86	P 6.23
97	78.75	5.13	P 6.08	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$	79.36	5.29	P 6.02
98	84.42	5.48	P 5.97	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{OP}$	85.35	5.37	P 6.11
99	80.82	5.20	Cl 6.65	$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{ClO}_3\text{P}$	80.07	5.08	Cl 6.39
100	78.20	5.08	N 2.36	$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$	79.02	4.90	N 2.47
101	83.13	5.14	P 5.62	$\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}$	83.55	5.03	P 5.52
102	74.65	4.96	N 6.73	$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$	75.59	4.88	N 6.78
103	80.92	5.61	P 5.26	$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OP}$	81.51	5.44	P 5.39
104	80.53	4.78	P 5.28	$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$	79.86	4.69	P 5.15

Выходы, т. пл., С и аналитические данные

I-(3-а-2-антрахинонил)-I-ароилметилфосфоранов (I09-I19)

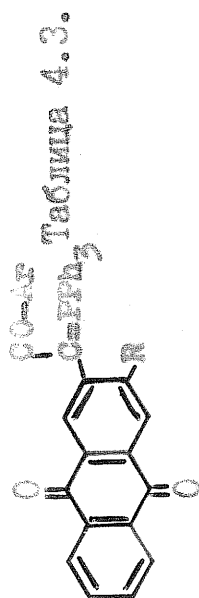


таблица 4.3.

Соединение	R	Ar	Выход, %	Т. пл. (с разл.), °C (растворитель)	Найдено, %	Формула	Рассчитано, %
I	2	3	4	5	6	7	8
I09	Ph	2-C ₄ H ₉ O	88	220-221 (бензол-гексан)	P 5.05	C ₃₈ H ₂₄ PO ₄ P	P 5.21
I10	H	2-C ₄ H ₉ O	72	241 (бензол-гексан)	P 5.09	C ₃₈ H ₂₅ O ₄ P	P 5.37
I11	H	4-ClC ₆ H ₄	77	206-207 (этанол)	P 4.69 Cl 5.77	C ₄₀ H ₂₆ ClO ₃ P	P 4.99 Cl 5.71
I12	Ph	Ph	50	208,5-209 (толуол-гексан)	P 5.28	C ₄₀ H ₂₆ PO ₃ P	P 5.12
I13	H	Ph	70	205 (бензол-гексан)	P 5.56	C ₄₀ H ₂₇ O ₃ P	P 5.28
I14	CH ₃ 4-ClC ₆ H ₄		71	147,5-148 (толуол-гексан)	P 5.17 Cl 5.56	C ₄₁ H ₂₈ NO ₃ P	P 4.87 Cl 5.58
I15	Ph	4-CH ₃ C ₆ H ₄	85	190 (этанол)	P 4.93	C ₄₁ H ₂₈ PO ₃ P	P 5.00

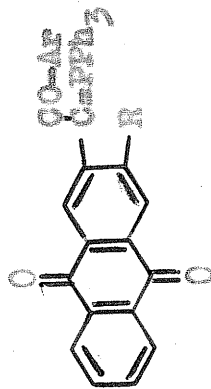
Продолжение таблицы 4.3.

I	2	3	4	5	6	7	8
II6	CH ₃	3-O ₂ NC ₆ H ₄	74	196-197 (толуол-гексан)	P 4.57	C ₄ H ₂₈ NO ₅ P	P 4.80
II7	CH ₃	4-O ₂ NC ₆ H ₄	60	232 (бензол-гексан)	P 4.67 N 2.14	C ₄ H ₂₈ NO ₅ P	P 4.80 N 2.17
II8	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	75	199-199,5 (этанол)	P 4.84	C ₄ H ₂₉ O ₃ P	P 5.16
II9	CH ₃	Ph	74	174-175 (бензол-гексан)	P 4.69	C ₄ H ₂₉ O ₃ P	P 5.16

Таблица 4.4.

Спектральные данные

I-(3-я-2-антрахинонл)-I-арилметиленилфосфоранов (I09-I19)



Соединение	ИК-спектры, см ⁻¹		УФ-спектры, λ макс, нм	ГМР-спектры, δ, м. д.
	ν(C=O в P-C=C-O ⁺)	ν(C=O хинона)		
I	2	3	4	5

I09 1505 1680 445 7.22 м, 6.43 д, 7.11 с (3H, протоны фурана), 7.20-8.30 м (2H, ароматич. протоны)

I10 1505 1665 465 6.25 м, 7.15 с (3H, протоны фурана), 7.30-8.40 м (2H, ароматич. протоны)

I11 1515 1670 475 7.00-8.30 м (ароматич. протоны)

I12 1520 1670 455 7.00-8.30 м (ароматич. протоны)

I13 1510 1677 470 7.13-8.19 м (ароматич. протоны)

I14 1505 1675 450 2.25 с (3H, CH₃), 7.00-8.35 м (25H ароматич. протоны)

I15 1510 1675 480 2.21 с (3H, CH₃), 6.90-8.20 м (25H ароматич. протоны)

I16 1510 1670 440 2.21 с (3H, CH₃), 7.20-8.40 м (25H ароматич. протоны)

Продолжение таблицы 4.4.

I	2	3	4	5
II7	1510	1670	370	2.26 с (3H, CH ₃), 7.25-8.30 м (26H, ароматич. протоны)
II8	1510	1670	475	2.22 с (3H, CH ₃), 6.90-8.20 м (26H, ароматич. протоны)
II9	1505	1670	480	2.25 с (3H, CH ₃), 7.00-8.40 м (26H, ароматич. протоны)

Таблица 4.5.

Выходы, т. пл., $^{\circ}\text{C}$ и аналитические данные диарилациетиленов (I20-I26) $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4$

Соединение	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$ (растворитель)	Найдено, %	Формула	Вычислено, %
I20	95	98 (этанол)	C 73.78, 73.92 H 4.20, 4.41	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$	C 74.33 H 4.46
I21	90	106 (этанол)	C 12.47, 12.68	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_1$	C 12.81
I22	85	117 (петрол. эфир)	C 88.73, 89.02 H 4.92, 5.23	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$	C 89.33 H 5.00
I23	95	200 (толуол)	C 10.04, 9.91	$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_2$	C 10.34
I24	80	216 (толуол)	C 85.71, 85.37 H 3.68, 3.65	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2$	C 85.70 H 3.92
I25	87	229 (толуол)	C 74.70, 74.86 H 3.59, 3.68	$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_4$	C 75.20 H 3.57
I26	90	172 (толуол)	C 85.50, 85.32 H 4.41, 4.51	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2$	C 85.70 H 4.38

Спектральные данные диарилацетиленов (120-126) $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}'$ Таблица 4.6.

Соединение	ИК-спектры, cm^{-1}		УФ-спектры, λ_{max} , мμ	ЯМР-спектры, δ , м. д.
	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$		
120	2200	1720		3.93 с (ZH , CH_3), 6.44 с, 6.72 д, 7.50-7.62 м, 8.03 д (7H , протоны фурана и ароматич. протоны)
121	2200			2.72 с (ZH , CH_3), 7.23-8.46 м (10H , ароматич. протоны)
122	2210	1655		7.30-7.82 м (ароматич. протоны)
123	2220	1665	365	7.20-8.50 м (ароматич. протоны)
124	2210	1667	370	7.30-8.50 м (ароматич. протоны)
125	2200	1665	335	2.72 с (ZH , CH_3), 7.20-8.42 м (10H , ароматич. протоны)
126	2210	1665	380	2.39 с (ZH , CH_3), 7.19 8.50 м (11H , ароматич. протоны)

Таблица 4.7.

Ar-CH=CH-OOAr

Выходы, т. пл., С и аналитические данные сложных эфиров енолов (I32-I45)

Соединение	Ar	R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %	Формула	Вычислено, %
I	2	3	4	5	6	7	8
I32	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	43	122	Cl 18.58	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ O ₂	Cl 18.50
I33	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Ph	47	99	C 83.88 H 6.25	C ₂₂ H ₁₈ O ₂	C 84.05 H 6.48
I34	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2-CH ₃ C ₆ H ₄	34	97	C 84.47 H 6.25	C ₂₄ H ₂₂ O ₂	C 84.18 H 6.48
I35	2-нафтил	2-ClC ₆ H ₄	50	92	Cl 16.56	C ₂₅ H ₁₆ Cl ₂ O ₂	Cl 16.91
I36	2-нафтил	Ph	57	108	C 86.14 H 5.15	C ₂₅ H ₁₈ O ₂	C 85.69 H 5.18
I36a	2-нафтил	Ph	44	108	C 85.66 H 5.10	C ₂₅ H ₁₈ O ₂	C 85.69 H 5.18
I37	4-метил-1-нафтил	Ph	45	156	C 86.57 H 5.67	C ₂₆ H ₂₀ O ₂	C 85.69 H 5.53
I37a	4-метил-1-нафтил	Ph	50	156	C 85.74 H 5.42	C ₂₆ H ₂₀ O ₂	C 85.69 H 5.53
I38	4-бифенилил	Ph	63	150	C 86.54 H 5.34	C ₂₇ H ₂₀ O ₂	C 86.15 H 5.36

Продолжение таблицы 4.7.

I	2	3	4	5	6	7	8
I39	2-нафтил	4-CH ₃ C ₆ H ₄	53	I26	C 85.27 H 5.82	C ₂₇ H ₂₂ O ₂	C 85.69 H 5.86
I40	I-нафтил	2-CH ₃ C ₆ H ₄	40	I21	C 85.81 H 5.61	C ₂₇ H ₂₂ O ₂	C 85.69 H 5.86
I41	4-метил- I-нафтил	2-CH ₃ C ₆ H ₄	38	I49	C 85.80 H 6.15	C ₂₈ H ₂₄ O ₂	C 85.68 H 6.16
I42	4-бифе- нилил	4-CH ₃ C ₆ H ₄	57	I56	C 86.69 H 6.03	C ₂₉ H ₂₄ O ₂	C 86.11 H 5.98
I43	4-бифе- нилил	2-CH ₃ C ₆ H ₄	48	I19	C 85.88 H 6.09	C ₂₉ H ₂₄ O ₂	C 86.11 H 5.98
I44	Ph	Ph	50	83-84	C 82.27 H 5.46	C ₂₁ H ₁₆ O ₂	C 83.98 H 5.37
I45	4-бифе- нилил	2-ClC ₆ H ₄	48	I59	Cl 16.00	C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ O ₂	Cl 15.92

П р и м е ч а н и е. ^a Получен из O-ацилированной фосфомиевой соли.

Спектральные данные сложных эфиров енолов (I32-I45) $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OOR}$

Соединение	ИК-спектры, cm^{-1}		PMR-спектры, δ , м. д.
	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	
1	2	3	4

I32 1760 1660 2.31 с (3H, CH_3), 6.57 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.03-8.03 м (12H, ароматич. протоны)

I33 1765 1660 2.29 с (3H, CH_3), 6.56 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.03-8.15 м (14H, ароматич. протоны)

I34 1760 1665 2.25 с (3H, CH_3), 2.32 с (3H, CH_3), 2.60 с (3H, CH_3), 6.59 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 6.91-8.03 м (12H, ароматич. протоны)

I35 1750 1665 6.93 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.08-8.05 м (15H, ароматич. протоны)

I36 1750 1660 6.76 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.29-8.18 м (17H, ароматич. протоны)

I36a 1750 1660 6.76 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.29-8.18 м (17H, ароматич. протоны)

I37 1750 1660 2.67 с (3H, CH_3), 7.03-8.24 м (1H, $-\text{CH}=\text{}$, 16H, ароматич. протоны)

I37a 1750 1660 2.67 с (3H, CH_3), 7.03-8.24 м (1H, $-\text{CH}=\text{}$, 16H, ароматич. протоны)

I38 1760 1670 6.63 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.21-8.25 м (19H, ароматич. протоны)

I39 1750 1670 2.31 с (3H, CH_3), 2.41 с (3H, CH_3), 6.71 с (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.05-8.05 м (15H, ароматич. протоны)

I	2	3	4
140	1755	1660	2.19 с (3H, CH ₃), 2.66 с (3H, CH ₃), 6.95-8.16 м (1H, -CH=, 15H, ароматич. протоны)
141	1760	1650	2.19 с (3H, CH ₃), 2.61 с (3H, CH ₃), 2.66 с (3H, CH ₃), 6.86-8.30 м (1H, -CH=, 14H, ароматич. протоны)
142	1760	1670	2.33 с (3H, CH ₃), 2.43 с (3H, CH ₃), 6.57 с (1H, -CH=), 7.10-8.05 м (17H, ароматич. протоны)
143	1750	1660	2.37 с (3H, CH ₃), 2.62 с (3H, CH ₃), 6.66 с (1H, -CH=), 7.05-8.05 м (17H, ароматич. протоны)
144	1732	1665	6.60 с (1H, -CH=), 7.18-8.14 м (15H, ароматич. протоны)
145	1755	1650	6.44 с (1H, -CH=), 7.20-8.09 м (17H, ароматич. протоны)

П р и м е ч а н и е. а Получен из O-ацелированной фосфоновой соли.